ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TOME LIX.

IMPRIMERIE DE E. J. BAILLY ET Cie,
PLACE SORBONNE, n° 2.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR MM. GAY-LUSSAC ET ARAGO.

TOME CINQUANTE-NEUVIÈME.



PARIS,
CHEZ CROCHARD, LIBRAIRE,
RUE ET PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, N° 13.

1835.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

Distillation de quelques Matières végétales avec la Chaux;

PAR EDMOND FREMY.

Plusieurs chimistes se sont occupés de l'action qu'exerçait la chaleur sur les acides végétaux, ou seuls, ou combinés aux bases. Dans ces derniers temps surtout M. Pelouze s'appuyant sur les faits si remarquables publiés par MM. Bussy et Eugène Péligot, et sur ceux qu'il a découverts et étudiés avec tant de soin, a démontré que les acides dans leur distillation donnaient naissance à des produits qui rentraient toujours dans une même loi de formation.

Jusqu'alors la loi générale ne paraissait s'appliquer qu'aux acides; les autres substances végétales qu'on peut appeler neutres, je veux parler du sucre, de la gomme, de l'amidon, soumises à l'action de la chaleur, ne donnaient que des produits goudronneux dont la composition

n'offrait aucune relation admissible avec celle des corps qui leur avaient donné naissance.

Sachant, d'après la loi de M. Pelouze, que jusqu'à présent un corps pyrogéné ne différait du corps primitif que par de l'eau ou de l'acide carbonique, j'ai pensé que dans la distillation de la gomme, du sucre, etc., la présence d'une substance qui eût une grande affinité pour l'eau et pour l'acide carbonique pourrait, en déterminant la formation de ces deux corps, régulariser en quelque sorte la distillation, et par conséquent donner naissance à des produits qui rentrassent dans la loi générale.

La chaux vive ou la baryte caustique m'ont paru devoir également remplir ce but. C'est la chaux qui a été employée dans les expériences suivantes.

Les corps que j'ai distillés avec la chaux sont le sucre, la gomme, l'amidon, la résine. Comme la distillation des trois premières substances donne naissance aux mêmes produits, je vais décrire ici avec soin la distillation d'un quelconque de ces corps; ce que j'aurai dit pour celui-là pourra s'appliquer aux deux autres, à de petites exceptions près que je ne manquerai pas d'indiquer à mesure qu'elles se présenteront.

Je prendrai pour exemple la distillation du sucre.

J'ai commencé par réduire le sucre en poudre impalpable, puis je l'ai mélangé avec de la chaux vive qui préalablement avait été passée au tamis de soie. Il faut que le mélange soit intime, sans cette précaution les produits obtenus seraient beaucoup plus compliqués.

Comme l'opération a pour but de faire réagir la chaux sur le sucre à une température élevée, il faut pour ainsi dire que chaque molécule de sucre se trouve entourée

de molécules de chaux, sans cela les molécules de sucre isolées, donneraient naissance à cette huile d'odeur de caramel qui se forme dans la distillation simple du sucre. L'expérience m'a démontré que les meilleures proportions à employer étaient celles de 1 partie de sucre contre 8 parties de chaux. Comme les produits pyrogénés, en raison de leur complication, demandent des purifications souvent répétées, il faut toujours opérer sur 500 grammes de sucre au moins.

Le mélange étant une fois fait avec les précautions que j'ai indiquées, on l'introduit dans le vase distillatoire qui doit toujours représenter deux fois le volume du mélange qui, pendant l'opération, se boursouffle beaucoup.

On chauffe alors lentement. L'eau que perd le sucre rencontrant la chaux vive, élève tout à coup la température; on peut retirer presque entièrement le feu, la réaction se détermine seule et d'une manière brusque. Si le mélange a été bien fait, il se dégage à peine quelques bulles de gaz inflammable, et il passe à la distillation une matière huileuse complexe, très légèrement ambrée, qui a une odeur comme éthérée.

Cette huile agitée avec de l'eau s'y dissout en partie, l'autre partie ne s'y dissout pas. Nous allons d'abord étudier la matière soluble dans l'eau.

L'eau distillée au bain-marie à une température de 70 à 80° donne une substance d'une saveur brûlante, d'une odeur agréable, très fluide, bouillant vers 60°, entièrement soluble dans l'eau, et qui à plusieurs reprises a donné la composition suivante :

Matière employée...	0^{gr},330
Eau..............	0 ,317
Acide carbonique...	0 ,748

	Centièmes.	Atomes.	Théorie.
C.......	62,66	C^3	62,5
H.......	10,64	H^6	10,2
O.......	26,70	*O*	27,3

Il est évident que cette matière, d'après sa composition et toutes ses réactions, n'est autre que l'acétone (esprit pyro-acétique). On verra tout à l'heure que la production de ce corps s'explique parfaitement. Pour avoir l'acétone pure, il faut la redistiller plusieurs fois au bain-marie, parce qu'elle entraîne toujours avec elle une petite quantité d'une deuxième matière qui se forme dans la distillation qui est insoluble dans l'eau, et que je vais maintenant étudier.

L'huile qui ne s'est pas dissoute, est reprise et distillée avec grand soin. Les premiers produits qui passent doivent être rejetés ; ils sont toujours composés en grande partie d'acétone, que l'agitation avec l'eau, quoique répétée à plusieurs reprises, ne peut jamais enlever entièrement ; on ne recueille la liqueur que lorsqu'elle ne se dissout plus dans l'eau. On obtient ainsi une matière blanche, d'une odeur agréable, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, soluble dans l'éther qui, pour être obtenue pure, doit avoir été long-temps agitée avec l'eau pour être débarrassée d'acétone, puis redistillée.

Pour dessécher cette matière, il faut la laisser en contact pendant deux ou trois jours avec du chlorure de calcium, la décanter après et la distiller. On sait qu'il

ne faut jamais distiller ces matières volatiles sur le chlorure de calcium, qui dans ce cas ou se combinerait avec elles, ou bien leur rendrait l'eau que d'abord il leur avait enlevée.

J'ai trouvé à cette substance un point d'ébullition constant à 84° ; je crois devoir insister sur les difficultés que j'ai éprouvées à obtenir ce corps tout-à-fait pur ; il retenait obstinément tantôt un peu d'acétone, tantôt un peu de goudron : dans les purifications, je ne me suis arrêté, que lorsqu'en distillant une certaine quantité, j'ai vu que l'analyse, faite sur les premières portions distillées, se confondaient sensiblement avec celle que je faisais sur les dernières.

Je citerai ici deux de ces analyses.

Première analyse.

Matière employée....	0,330
Eau................	0,305
Acide carbonique	0,873

	Centièmes.	Atomes.	Théorie.
C......	73,4	C^6	73,7
H......	10,2	H^{10}	10,0
O......	16,4	O	16,3

Deuxième analyse.

			Centièmes.
Matière employée..	0,285	*C*....	73,60
Eau..........	0,258	*H*....	10,04
Acide carbonique..	0,759	*O*....	16,36

En comparant la composition de ce corps avec celle

de l'acétone, on voit que la première diffère de la deuxième par un demi atome d'eau.

A cause de la relation qui existe entre la composition de ces deux substances et de leur production simultanée, j'ai nommé cette deuxième matière *métacétone*.

Il serait facile maintenant de représenter en formules la production de ces deux corps.

Cas de production de l'acétone.

$$\text{Sucre} = C^{12}\,H^{22}\,O^{11} = O^{3}\,H^{18}\,C^{9} + O^{6}\,C^{3} + O^{2}\,H^{4}.$$

Dans ce cas, le sucre cède à la chaux 3 atomes d'acide carbonique et 2 atomes d'eau.

Quand c'est la métacétone qui se produit, on a :

$$\text{Sucre} = C^{24}\,H^{44}\,O^{22} = C^{18}\,H^{30}\,O^{3} + C^{6}\,O^{12} + H^{14}\,O^{7}.$$

On voit que dans ce cas la quantité d'eau que prend la chaux est un peu plus forte.

Les formules précédentes prouvent, ce qui du reste est conforme avec l'expérience, que dans cette réaction, la chaux agissant et comme décarbonatant, et comme déshydratant, doit être employée vive : pour que la chaux éteinte pût servir, il aurait fallu qu'on opérât à une température assez élevée pour la déshydrater; c'est ce qui n'arrive pas, car la réaction se fait bien au dessous du rouge.

Ce que j'ai dit de la distillation du sucre avec la chaux, doit s'appliquer à celle de l'amidon et de la gomme ; dans ces deux derniers cas, les précautions à prendre sont les mêmes, les mêmes corps se reproduisent ; seulement l'amidon paraîtrait peut-être donner un peu plus de métacétone que d'acétone ; quant à la gomme, elle a

toujours fourni beaucoup plus d'acétone que de métacétone.

On voit par ces distillations que les corps qui, comme l'acide acétique, sont composés d'eau et de charbon, donnent naissance par la réaction de la chaux à une température élevée, à un même produit pyrogéné, qui est l'acétone.

Il faudrait cependant, pour que l'identité de ces distillations fut complète, que l'acide acétique produisît aussi de la métacétone, c'est ce que jusqu'à présent on n'a pas encore observé. Cependant on sait que dans la distillation de l'acétate de chaux, il se fait toujours une petite quantité de matière huileuse qui se précipite par l'eau; ne serait-ce pas de la métacétone? Je n'ai pas pu jusqu'à présent, malgré mes efforts, me procurer une assez grande quantité de cette huile pour l'analyser. Sachant que l'acétone ne différait de la métacétone que par un demi atome d'eau, j'ai voulu déterminer la formation de ce dernier corps, en mélangeant l'acétate de chaux avec de la chaux-vive, j'ai même fait passer de l'acétone sur de la chaux légèrement chauffée, jusqu'à présent mes résultats ne sont pas satisfaisans; il paraîtrait alors que la métacétone serait le résultat de l'action directe de la chaux vive sur la gomme, le sucre, l'amidon, et que l'acétone une fois formée ne pourrait plus être décomposée en métacétone par la chaux.

Je vais maintenant passer à la distillation de la résine.

Distillation de la résine.

Comme a résine du commerce, qui est celle sur la-

quelle j'ai toujours opéré, retient des quantités très notables d'essence de thérébentine, j'ai dû, avant tout, chercher les moyens de me débarrasser de cette matière qui aurait compliqué les produits de la distillation. Pour cela j'ai introduit la résine sur laquelle je voulais opérer, dans une cornue, puis je l'ai soumise à l'action de la chaleur; il se dégage d'abord une grande quantité d'eau et d'essence de thérébentine; j'ai élevé graduellement la température, et je ne me suis arrêté que lorsque la résine ne donnait plus d'essence, et que même elle commençait à entrer en décomposition : c'est la résine ainsi purifiée qui a été employée dans les expériences suivantes.

Avant d'étudier l'action que pouvait exercer la chaux sur la distillation de la résine, j'ai cru devoir examiner d'abord cette distillation sans chaux.

Quand, après avoir extrait de la résine l'eau et l'essence de thérébentine qu'elle contenait, on continue la distillation, il passe une huile très dense, légèrement colorée, presque sans odeur, sans saveur, à peine soluble dans l'alcool, très soluble dans l'éther, insoluble dans l'eau, qui bout à plus de 250°, qui distille sans décomposition. La potasse paraît être sans action sur elle, l'acide nitrique la décompose et la transforme en une masse jaunâtre résiniforme; dans la réaction, il se dégage du gaz nitreux; la litharge produit sur elle une altération semblable; dans ce cas, l'oxide est réduit; cette huile qui, par quelques unes de ses propriétés, se rapproche des huiles grasses, brûle comme elles, mais répand peut-être un peu plus de fumée; pour l'avoir pure, il faut la redistiller, parce qu'elle a toujours entraîné avec elle un peu de résine. Son analyse a donné :

	Centièmes.	Atomes.	Théorie.
C....	84,6	C^{20}	84,4
H...	10,7	H^{30}	10,3
O...	4,7	O	5,3

Dans les différentes analyses que j'ai faites de cette matière, j'ai toujours obtenu le carbone un peu fort, cela provient de la difficulté que j'ai éprouvée à la séparer de traces d'essence de thérébentine qui restent toujours.

Représentant la composition de la résine par C^{20} H^{32} O^{2}, on voit que par la distillation, elle perd H^{2} O, il se transforme en C^{20} H^{30} O : dans la distillation, il se forme toujours de l'eau : j'ai nommé cette dernière matière *résinéine* (1). Je vais maintenant passer à la distillation de la résine avec la chaux.

Dans ce cas, on peut employer la chaux éteinte, parce qu'elle agit seulement comme décarbonatant.

Quand la résine a été dépouillée de son essence de thérébentine, on la réduit en poudre fine, et on la mélange avec la chaux ; j'ai toujours employé les proportions de 1 partie de résine et de 8 parties de chaux ; dans ce cas encore plus que dans ceux qui précèdent, il est de toute nécessité d'opérer sur une quantité assez forte de résine, au moins sur 500 à 1000 gr.

La distillation marche graduellement ; on obtient alors

---

(1) La résinéine avait déjà été obtenue. Comme cette matière est destinée à jouer un rôle assez important dans les arts, j'ai cru devoir ne donner ici que quelques unes ses propriétés, ayant l'intention d'en faire par la suite une étude toute spéciale.

une huile assez complexe, d'une odeur très éthérée, qui surnage toujours un peu d'eau. Cette huile est reprise et distillée au bain d'huile, à une température qui ne doit pas dépasser 160°.

On sépare ainsi les produits en deux parties : celle qui reste dans la cornue, et qui ne donne plus rien à 160°, est composée de résinéine et de goudron ; la deuxième partie, qui est passée à la distillation, est composée de deux matières et quelquefois de trois.

La première matière est très volatile, la deuxième l'est moins, et la troisième est de l'essence de thérébentine qui se trouve là accidentellement et qui provient de la résine qui n'aurait pas été purifiée avec assez de soin : on peut, jusqu'à un certain point, s'assurer de la présence de l'essence de thérébentine, en traitant le produit distillé par l'alcool : s'il y a de l'essence, elle se précipite en raison de son peu de solubilité dans l'alcool ; les deux autres matières s'y dissolvent très facilement ; quand on s'est assuré que la liqueur ne contient pas d'essence, on la distille à une basse température ; on obtient alors un corps éthéré, parfaitement blanc, très fluide, d'une saveur brûlante, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, très soluble aussi dans l'éther, brûlant comme l'alcool, bouillant à 78°.

Son analyse a donné :

Première analyse.

Matière employée....	0,385
Eau...............	0,406
Acide carbonique....	1,107

	Centièmes.	Atomes.	Théorie.
C....	78,6	C^{10}	78,3
H....	11,6	H^{18}	11,5
O....	9,8	O	10,2

Deuxième analyse.

			Centièmes.
Matière employée...	0,315	C....	77,8
Eau..............	0,335	H....	11,7
Acide carbonique...	0,890	O....	10,5

J'ai donné à cette matière le nom de *résinone :* la résinone étant une fois obtenue, on continue la distillation qui donne alors une huile moins fluide que la précédente, d'une saveur moins brûlante, qui n'entre en ébullition qu'à 148°, qui est un peu moins soluble dans l'alcool que la résinone.

Analyse.

Matière employée....	0,325
Eau...............	0,328
Acide carbonique.....	1,000

	Centièmes.	Atomes.	Théorie.
C....	85,07	C^{29}	85,23
H....	11,20	H^{46}	11,05
O....	3,73	O	3,71

J'ai nommé cette matière *résinéone :* on peut représenter l'action qu'exerce la chaux sur la résine par la formule suivante :

Résine $= C^{40} H^{64} O^{4} = C^{10} H^{18} O + C^{29} H^{46} O + C O^{2}$.

On voit que la résine, en perdant seulement de l'acide carbonique, se transforme en résinone et en résinéone.

J'indiquerai ici toutes les précautions que j'ai prises pour obtenir ces deux corps que je ne pouvais séparer que par des différences dans leur point d'ébullition. La résinone est là matière que j'ai obtenue le plus facilement, en raison de sa grande volatilité; mais pour la séparer de la résinéone, il ne faut pas distiller au bain-marie : dans ce cas la distillation est trop lente, la résinone entraîne alors toujours avec elle des quantités très notables de résinéone; il faut distiller à la lampe à esprit de vin, les premières gouttes sont certainement de la résinone pure; mais on doit s'arrêter, quand, en recevant les produits dans un tube bien refroidi, on voit se former dans la liqueur des stries qui indiquent toujours la présence d'un peu de résinéone.

Quant à la résinéone, lorsqu'on s'est assuré par l'alcool qu'elle ne contient pas d'essence de thérébentine, il faut la maintenir pendant long-temps à une température de 120° à 130°, pour chasser la résinone, et attendre qu'elle ait un point d'ébullition constant à 148°.

Il était très intéressant pour moi, d'examiner l'action que pouvait exercer la chaux sur un composé isomère avec la résine, je veux parler du camphre, et de voir si l'isomérie se continuerait dans les produits pyrogénés des corps isomères.

J'ai fait passer du camphre sur de la chaux vive chauffée au rouge brun ; c'est à cette température seulement que le camphre est décomposé. Telle est la disposition que j'ai donnée à l'appareil : la chaux est placée dans un

pp. 17-24 missing

riences que j'ai faites avec M. Championnière, ingénieur civil, sur les machines à feu du *système de Savery*.

Dans ces machines très simples, la vapeur élève l'eau par son action immédiate; cette vapeur introduite dans un récipient s'y condense et produit une respiration; une seconde entrée de vapeur refoule cette eau dans un réservoir.

Ces machines furent les premiers moteurs à feu employés à de grands travaux. On les a ensuite abandonnés pour les machines de Newcomen et de Watt.

Cependant quelques constructeurs, et surtout Manoury d'Hectol, en ont établi. Il y a deux ans quelques ingénieurs ont construit de ces machines pour fournir de l'eau à un quartier de Paris.

Nos expériences pouvant servir à fixer la valeur de ces machines et les conditions dans lesquelles leur emploi est préférable, nous croyons utile de les publier.

On possède peu de mesures sur les moteurs de Savery; Bradley, Smeaton, Manoury et M. Girard ont publié quelques nombres sur l'effet de ces machines; mais on ne trouve dans aucune publication sur ce sujet la mesure de l'accroissement de chaleur de l'eau élevée, ni quelques autres élémens utiles pour la théorie de ces moteurs.

Il n'existe plus qu'un très petit nombre de machines Savery; nous n'en connaissons que *cinq en activité : trois sont dans le département de la Seine*, *la quatrième dans celui de la Loire-Inférieure*, *et une cinquième à Lyon*. Nous pensons qu'il n'en existe plus en Angleterre.

Nous avons expérimenté sur les trois machines du dé-

partement de la Seine. La plus ancienne *est à l'abattoir de Grenelle*, elle a été construite *par Manoury. Les deux autres sont dans les bains Vigier; elles ont été construites par Gingembre.*

Voici les nombres obtenus sur ces trois machines dans trois séries d'expériences.

Expérience du 26 *mars* 1833 *sur la machine des bains du pont Marie.*

Température de l'eau de la Seine...	$6^{\circ}\frac{1}{4}$
Tension moyenne de la vapeur......	3 atm.
Eau élevée par heure..............	$12^{m},213$
Hauteur de l'élévation............	$6^{m},6$
Température de l'eau élevée.......	$10^{\circ}\frac{1}{4}$
Bois sec brûlé pendant une heure...	$30^{k},4$
Durée d'une période.............	26″

Expérience du 10 *juillet* 1833 *faite sur la même machine.*

Température de l'eau de la Seine...	$19^{\circ}\frac{3}{4}$
Tension moyenne de la vapeur.....	3 atm.
Eau élevée par heure..............	$12^{m},724$
Hauteur d'élévation...............	$6^{m},10$
Température de l'eau élevée.......	$23^{\circ}\frac{1}{2}$
Bois sec brûlé dans une heure......	46 kil.
Durée d'une période..............	26″

Expérience sur la machine de Manoury d'Hectol.

Température de l'eau du puits.....	$12^{\circ}\frac{1}{2}$
Tension moyenne de la vapeur.....	

Eau élevée par heure..................	15m,400
Hauteur d'élévation..............	14 m.
Température de l'eau élevée.......	16° ½
Charbon brûlé dans une heure.....	13 kil.
Durée d'une période.............	90″

D'après le premier et le second tableau, la machine du pont Marie donne 2dynamies,595 par kilogramme de bois. *C'est environ huit fois moins que l'effet utile d'une petite machine à piston de même force qui ferait mouvoir des pompes.* Mais l'eau élevée doit être ensuite chauffée ; il faut donc tenir compte de l'accroissement de température qui est de quatre degrés dans la première série du mois de mars, et de trois trois-quarts dans la seconde au mois de juillet. Ainsi dans le premier cas chaque kilogramme de bois a transmis à l'eau du réservoir par le jeu même de la machine 1702 calories, et dans le second 1255. Avec un moteur plus compliqué que celui de Savery, il aurait fallu de plus un appareil particulier de chauffage, et ce dernier appareil seul aurait exigé la même dépense.

Ainsi, toutes les fois que l'on élève de l'eau qui doit être réchauffée (et ce cas se présente souvent dans les opérations de l'industrie) la machine presque oubliée de Savery est le moteur le plus avantageux. Il est le moins coûteux d'achat primitif, le moins sujet aux accidens et aux détériorations, le plus facile à diriger.

Nous ajouterons quelques mots sur l'effet comparatif des trois machines.

Il est à remarquer que dans toutes les trois le réchauffement de l'eau a été de quatre degrés, bien que la

machine de Manoury diffère essentiellement des deux autres.

Cette dernière machine donne un travail mécanique plus que double de celui des machines de Gingembre pour une même dépense. D'après le rapport publié par M. Girard dans le tome XXI des *Annales de Physique et de Chimie*, la machine de Manoury donnait alors 20^{dynamies},202 pour chaque kilogramme de charbon.

Ce résultat dépasse celui que nous avons obtenu, il faut donc qu'à cette époque le réchauffement de l'eau fût au maximum de 2°,8 au lieu de quatre. Cette mesure manque dans le mémoire cité.

Des expériences résumées dans cette note, il résulte :

1° Que la machine de Savery est un moteur précieux qui peut être employé avantageusement dans plusieurs industries.

2° Que son usage doit être borné aux cas où l'on veut élever de l'eau et en changer la température.

3° Que la machine de Manoury est le meilleur modèle à imiter.

Il est à craindre que le forage qui s'exécute à Grenelle ne fasse abandonner la machine de Manoury, et que ce moteur ne soit détruit. Nous émettrons un vœu pour que cette machine, qui est à la fois un monument historique curieux et un bon modèle, soit acquise par l'administration du Conservatoire et conservée dans la collection de cet établissement.

De l'Impression sur Toile ;

Par Thomas Thompson,
Professeur de chimie à l'Université de Glasgow.

L'art d'imprimer sur toile consiste à appliquer une ou plusieurs couleurs sur certaines parties d'une étoffe, de manière à représenter des feuilles, des fleurs, etc. La beauté du travail dépend en partie de l'élégance des modèles, en partie de l'éclat et du contraste des couleurs. Les procédés ne se bornent pas aux étoffes de coton, ils s'appliquent également aux étoffes de lin, de soie et de laine ; mais comme ils sont en général les mêmes, je me contenterai de les étudier sur le coton parce qu'ils me sont plus familiers.

On s'accorde à dire que cet art prit naissance dans l'Inde, et qu'il y a été connu à une époque très reculée de la nôtre. D'après un passage de Pline qui écrivit probablement son *Histoire naturelle* vers le milieu du premier siècle de l'ère chrétienne, il est évident que l'art d'imprimer sur étoffes était connu et pratiqué de son temps en Égypte, bien qu'il fût encore inconnu en Italie.

« Il existe en Égypte, dit-il, une méthode admirable pour teindre. Des étoffes blanches sont tachées en divers endroits, non pas avec des matières colorantes, mais avec des substances qui ont la propriété de fixer les couleurs. Ces applications ne sont point visibles sur l'étoffe ; mais lorsqu'on vient à la plonger dans une cuve

contenant la teinture bien chaude, on les en retire teintes un instant après. Ce qu'il y a de remarquable, c'est que bien qu'il n'existe qu'une seule couleur dans la cuve, il apparaît différentes couleurs sur l'étoffe, et on ne peut plus les enlever (1). » Pour tous ceux qui voudront prendre la peine de lire la relation des procédés que je vais donner, il sera évident que c'est bien l'art d'imprimer sur étoffes que Pline a voulu décrire.

Les couleurs que les Indiens appliquent sur le coton sont belles et solides. La variété de leurs dessins et le grand nombre de couleurs qu'ils savent fixer sur l'étoffe donnent à leurs toiles peintes une richesse et une valeur extraordinaires. Mais leurs procédés sont si fastidieux, leurs appareils mécaniques si grossiers, et d'ailleurs on ne peut les employer que dans des endroits où le travail est à si bon marché, qu'il est à peine utile d'en occuper un fabricant.

Il y a un peu plus d'un siècle et demi que cet art a été importé de l'Inde en Europe, et un peu plus d'un siècle qu'on a commencé à le connaître en Angleterre. Les nations d'Europe qui y ont fait le plus de progrès sont la Suisse, la France, particulièrement l'Alsace, quelques parties de l'Allemagne, la Belgique et l'Angleterre.

En Europe, on a en quelque sorte recréé cet art. Grâce à l'application des machines, et aux lumières qui ont été apportées dans la teinture par les rapides progrès de la chimie, les lents procédés des Indiens ont été étonnamment simplifiés, et ils sont remarquables par la ra-

---

(1) *Plinii Hist. nat.*, lib. XXXV, c. II.

pidité avec laquelle on les exécute, et par la beauté, la variété et la solidité des couleurs qu'ils fournissent.

Je me propose dans ce mémoire de donner une esquisse des divers procédés d'impression sur étoffes tels qu'ils sont actuellement en pratique chez les meilleurs fabriçans de toiles peintes du Lancashire et dans le voisinage de Glasgow (1).

Opérations préliminaires.

L'étoffe de coton après avoir été passée à l'eau est soumise à plusieurs opérations préliminaires avant d'être propre à recevoir l'impression. Il suffira de les citer en passant. Ce sont le flambage et le blanchissage. Le flambage a pour but de faire disparaître le duvet du coton qui hérisse la surface de l'étoffe. On y parvient en la faisant passer rapidement sur un cylindre de fer porté au rouge : tous les poils du coton se brûlent sans que le tissu soit altéré. Depuis quelques années, un appareil à gaz de houille très ingénieux a été substitué au fer rouge dans des fabriques de Manchester et de Glasgow.

Le blanchissage du coton se compose de quatre opérations différentes : 1° on fait bouillir le tissu avec de la chaux et de l'eau, ensuite on le lave parfaitement ; 2° on le fait tremper quelques heures dans une dissolution de

---

(1) C'est à l'obligeance de mon ami M. Walter Crum, fabricant de toiles peintes dans les environs de Glasgow, que je dois tout ce que je sais de cet art. Il m'a expliqué ses procédés sans mystère ni réserve, et avec une libéralité dont je lui ai une profonde reconnaissance.

chlorure de chaux, puis on le rince; 3° on le fait bouillir dans une solution de potasse caustique. Après la suppression de l'impôt sur le sel commun, le carbonate de soude et par suite la soude caustique sont devenus si bon marché, qu'il a remplacé graduellement la potasse (1).

4° L'étoffe étant maintenant presque blanchie, elle n'a besoin, pour que l'opération soit complète, que d'être trempée dans de l'eau tenant en dissolution environ quatre pour cent d'acide sulfurique.

Le blanchîment du tissu de coton demande, compte moyen, environ deux jours; mais lorsqu'il arrive une occasion de se presser davantage, il n'est pas rare de terminer le blanchîment et le calandrage en vingt-quatre heures.

Impression.

Il y a deux procédés d'impression. L'impression en planches et l'impression au cylindre. On a pratiqué le premier depuis un temps immémorial; le second est une invention moderne qui date probablement de l'introduction de l'art d'imprimer dans la Grande-Bretagne.

La *planche* est une pièce de bois de sycomore (ou plus communément de sapin sur laquelle est collé un morceau de sycomore). Sur cette pièce est taillé le mo-

---

(1) Les blanchisseurs emploient généralement maintenant des sels de soude impurs. Car puisque 100 livres de carbonate de soude cristallisé renferment 62 ½ parties d'eau, les frais de transport sont plus que doublés, et quoique la forme indique jusqu'à un certain point la pureté de ce sel, tous les blanchisseurs savent estimer la valeur de ce produit plus sec.

dèle. Les parties qui doivent s'imprimer sont en relief, exactement comme cela se pratique dans la gravure sur bois. Si le modèle est trop compliqué et que les traits soient trop déliés pour être taillés sur du bois, on les obtient au moyen de petites pièces de cuivre laminées en rubans étroits et d'une épaisseur convenable. On les fixe avec adresse dans le bois, et on remplit les intervalles avec du feutre. La préparation de ces planches exige beaucoup de patience et d'adresse; aussi les fabricans sont-ils dans la nécessité de prendre pour ce travail exprès beaucoup d'ouvriers à des gages élevés.

Le *cylindre* est un cylindre de cuivre qui porte environ trois pieds de longueur et quatre ou cinq pouces de diamètre, et sur lequel sont gravés les dessins à imprimer. Ce cylindre est disposé pour tourner et se presser contre l'étoffe en emportant avec lui les mordans ou les couleurs à fixer sur la pièce. A l'aide de cette ingénieuse invention, deux et même trois couleurs sont appliquées à la fois, et l'impression dure sans interruption pendant toute la longueur de la pièce d'étoffe ou d'un nombre quelconque de pièces attachées bout à bout.

Il y a un autre procédé qui est à peu près le même que celui de la planche de cuivre. Le dessin se grave sur une planche de cuivre d'un mètre carré de surface ou plus. On y étend la couleur ou le mordant, puis on la retire. Dans ce mouvement, elle est essuyée par une lame d'acier élastique appelée le *docteur* (*doctor*) qui enlève toute la couleur à l'exception de celle qui remplit la gravure. Venant à être pressée contre l'étoffe, la planche y dépose soit le mordant soit la couleur.

Que l'impression se fasse au cylindre, à la planche

de bois ou à la planche de cuivre, le traitement des étoffes est à peu près le même.

Le plus ordinairement, le procédé d'impression est employé pour fixer les mordans sur l'étoffe que l'on teint ensuite à la manière ordinaire. Il n'y a que les parties qui ont été imprégnées du mordant qui retiennent la couleur, tandis que les autres restent blanches. Quelquefois on applique des acides ou d'autres substances sur des étoffes déjà teintes afin d'enlever la couleur de certaines parties qui doivent rester blanches ou recevoir d'autres couleurs. Dans certains cas, on applique des substances sur l'étoffe avant de la plonger dans la cuve à l'indigo afin d'empêcher le bleu de se fixer sur les endroits qui ont été mouillés de ces substances. Ces dernières se nomment *réserves* (*resist pastes*).

Il est très ordinaire d'appliquer en même temps les mordans et les matières colorantes.

Nous devons donner une idée des diverses matières qu'on applique ainsi avant de passer au détail des procédés.

I. *Mordans.*

Les teinturiers donnent le nom de *mordant* à certaines substances dont on imprègne l'étoffe avant de la teindre, et sans laquelle la couleur ne se fixerait pas et disparaîtrait au lavage ou à l'exposition à la lumière. Ce nom a été donné par les teinturiers français (du mot latin *mordere*, mordre), d'après une opinion accréditée chez eux que l'action des mordans était mécanique en ce qu'ils étaient d'une nature corrosive ou mordante, et servaient simplement à ouvrir les pores de l'étoffe dans

lesquels la matière colorante pouvait ensuite s'introduire. On sait maintenant que leur action est chimique; ils ont pour la matière de l'étoffe une affinité qui est la cause de leur adhérence; tandis que de son côté la matière colorante se fixe au mordant par l'affinité qu'elle a pour ce dernier.

Les mordans ordinairement en usage chez les fabricans de toiles peintes sont les trois suivans :

1. *L'alumine* ou le mordant d'alun. On le prépare en dissolvant de l'alun dans l'eau et ajoutant de l'acétate de chaux à la solution. La liqueur a une densité de 1,08 et renferme autant d'alun indécomposé qu'elle peut en contenir en dissolution. Dans quelques cas particuliers, les fabricans forment un mordant en mêlant trois parties d'acétate de plomb avec quatre d'alun. Ce mordant est un mélange d'acétate d'alumine et d'alun : car le tiers environ de l'alun employé n'est pas décomposé.

Lorsque l'étoffe est imprégnée de ce mordant, l'affinité entre eux est si grande que l'acétate d'alumine, et même une portion de l'alun, sont décomposés, et les particules d'alumine adhèrent aux fils de l'étoffe avec tant de ténacité que le lavage ne peut les en séparer.

Afin de déterminer la quantité d'alumine fixée sur l'étoffe par le procédé d'alunage, je pris une certaine quantité d'étoffe de coton qui devait être teinte en rouge de Turquie; 1000 grains, après avoir été brûlés et les cendres mises de côté et soumises à une analyse chimique, se trouvèrent contenir 0,4 grains d'alumine. 1000 grains de la même étoffe, après avoir été teints en rouge de Turquie et ensuite imprégnés du mordant d'alun,

furent traités de la même manière. L'alumine obtenue s'éleva à 8 grains.

1000 grains de la même étoffe ont été teints en la nuance la plus pâle de rouge de Turquie que l'on emploie ordinairement. Les cendres, après la combustion, renfermaient 0,8 grains d'alumine. Soustrayant 0,4 grains appartenant aux fibres du coton, il reste 0,4 grains pour la quantité d'alumine fixée pendant l'alunage.

Si faible que soit cette quantité, elle a été cependant nécessaire pour la fixation de la couleur, car en essayant de teindre avec de la garance sans aluner, le lavage à l'eau a enlevé la couleur.

Si l'étoffe à teindre en rouge doit être entièrement imprégnée de ce mordant, on ne l'épaissit point. S'il doit être seulement appliqué en quelques endroits au moyen de la planche ou du cylindre, on l'épaissit avec de la fleur de farine, de l'amidon torréfié ou de la gomme du Sénégal, suivant le genre de l'ouvrage.

2. *Oxide d'étain.* Le chloride d'étain est très employé comme mordant. On le mêle préalablement avec la matière colorante, et on les applique à la fois. On donne ordinairement à ces applications le nom de couleurs chimiques (*chemical colours*) (1). On fait sécher le mélange sur l'étoffe qui est alors simplement lavée à

(1) C'est une erreur généralement répandue relativement aux couleurs chimiques que leur fugacité tient à leur mode d'application. Elle provient de ce qu'elles sont formées de matières qui peuvent changer et sur lesquelles on agit plus facilement que sur les couleurs garancées. La lumière et le savon agissent également sur les étoffes teintes avec le rouge de Brésil.

l'eau. Lorsque les couleurs sont appliquées de cette manière, elles sont facilement altérées par le savon, la lumière, etc. De là vient qu'en langage ordinaire le mot de couleur chimique est synonyme de couleur fugace. Les couleurs obtenues par ce procédé sont le rouge de bois de Brésil, de bois de pêcher et de cochenille, le pourpre de campêche et le jaune de graines de Perse.

Le chloride d'étain est très employé dans un autre procédé vulgaire de l'impression sur toiles peintes, et connu dans les arts sous le nom d'*impression à la vapeur* (*steam colours*). Il est décomposé et converti en stannate de potasse. La pièce d'étoffe est plongée tout entière dans le liquide renfermant le stannate de potasse, puis séchée. Le peroxide d'étain est alors déposé sur l'étoffe en plongeant la pièce dans une solution de sel ammoniac ou de sulfate de magnésie ; mais le plus ordinairement dans une solution très faible d'acide sulfurique. On imprime alors sur l'étoffe les diverses matières colorantes préalablement épaissies avec de l'amidon, puis on soumet le tout à l'action de la vapeur. A la faveur de l'humidité et de la chaleur réunies, une combinaison se forme entre la matière colorante et l'oxide qui est ainsi rendu insoluble.

3. *Peroxide de fer*. Cet oxide métallique est très en usage comme mordant. Il s'emploie à l'état d'acétate de protoxide de fer, que l'on forme en dissolvant du fer dans de l'acide pyroligneux. Peu de jours après avoir été appliqué sur l'étoffe, surtout si on l'expose à une atmosphère humide, il perd son acide et le fer passe à l'état de peroxide.

L'acétate de fer, d'une densité de 1,05, donne du noir avec la garance. On obtient différens tons de pourpre en ajoutant des quantités différentes de mordant et de matières tinctoriales. On obtient de la même manière différentes nuances de rouge, depuis le brun jusqu'au rose, en substituant au fer le mordant d'alun à divers degrés de force. La couleur *chocolat* se donne en mêlant le mordant d'alun et celui de fer, et teignant ensuite avec la garance.

L'indigo, l'oxide de manganèse, le cachou, etc., sont des couleurs immédiates, et par conséquent ne demandent pas de mordant.

II. *Des rongeurs.*

La plupart des couleurs se fixent sur les étoffes avec des mordans; ou si ce sont des oxides métalliques, ils ne conservent leur affinité pour l'étoffe qu'à un certain degré d'oxidation (1). Ainsi l'on fixe la garance par l'alumine, et la cochenille par l'oxide d'étain. Le manganèse n'adhère à l'étoffe qu'à l'état de sesquioxide, et l'eau l'enlève au moment où il est converti en protoxide. C'est pour cela que lorsque les imprimeurs veulent enlever

(1) Presque toutes les matières que l'on peut appliquer sur une étoffe à l'état de solution, et qui deviennent après insolubles dans l'eau, soit par précipitation, soit par décomposition spontanée, se fixent à l'étoffe lorsqu'on la lave. C'est pourquoi l'eau n'enlève point le protoxide de manganèse; et le chloride d'étain considéré, suivant les conclusions de ce paragraphe, comme un moyen d'éloigner le sesquioxide ou le peroxide de manganèse, leur enlève non seulement leur oxigène, mais les convertit même en un chloride soluble.

une couleur, ils emploient une matière qui dissolve le mordant ou qui désoxide l'oxide ou la matière colorante s'il n'y a point de mordant. Les *rongeurs* sont ou des acides ou des substances qui ont une grande affinité pour l'oxigène; les premiers servent à dissoudre les mordans, les seconds à désoxider les oxides. Les principaux sont les suivans.

1. *Acide citrique*. On l'emploie beaucoup pour dissoudre l'alumine et le peroxide de fer, et prévenir ainsi la formation de couleurs sur certaines parties de l'étoffe. On l'obtient en évaporant le jus de citrons et l'épaississant avec de la gomme du Sénégal pour le cylindre, et de la gomme et de la terre de pipe pour la planche. On y ajoute parfois du bisulfate de potasse ou de l'acide sulfurique.

Quelquefois on imprime sur l'étoffe blanche avec de l'acide citrique, puis on applique un mordant de fer ou d'alumine légèrement épaissi. On sèche de suite pour éviter que les dessins acides ne s'étendent. D'autres fois, on applique le mordant en premier et les acides par dessus.

Dans les deux cas, on fait passer après les pièces dans de l'eau bouillante qui contient de la bouse de vache; on les lave bien avant de les sécher. Cette opération enlève le mordant de toutes les parties où l'acide avait été appliqué, et par conséquent elles restent blanches après la mise en teinture de l'étoffe.

2. *Acide tartrique*. Épaissi avec de la gomme on l'applique à la planche ou au cylindre sur l'étoffe teinte préalablement en rouge de Turquie. On le passe dans une dissolution de chlorure de chaux. L'acide dégage le

chlore qui détruit instantanément la couleur des parties où l'acide a été appliqué, tandis que toutes les autres parties de l'étoffe conservent leur couleur rouge. Si de l'oxide de plomb est déposé sur l'étoffe en même temps que l'acide, et qu'après l'avoir fait passer dans une dissolution aqueuse de chlorure de chaux on la trempe dans une solution aqueuse de bichromate de potasse, les parties qui seraient restées blanches se changent en un beau jaune. Ce beau procédé ne s'applique pas seulement au rouge de Turquie.

3. *Le protochlorure de fer* s'emploie pour ronger le brun de manganèse et substituer l'orangé. Il opère en privant le manganèse d'oxigène et le rendant ainsi soluble (le manganèse devient soluble par sa conversion en chloride de manganèse), tandis que le protochloride de fer en passant à l'état de perchloride dépose sur l'étoffe du peroxide de fer qui produit la couleur chamois ou orange de cet oxide.

Le sulfate de fer a diverses applications. Il désoxide l'indigo dans la cuve à indigo, et le rend soluble dans l'eau de chaux. Il produit les couleurs d'or, orange, etc., et donne avec le bois de campêche un beau noir chimique.

4. Le protochlorure d'étain, lorsqu'on l'applique sur une étoffe teinte en brun par le sesquioxide de manganèse, le désoxide immédiatement, ronge la couleur et blanchit la place. Si on le mêle avec du bois de Brésil ou de la cochenille, il ronge le manganèse, mais laisse une couleur rose d'œillet. Mêlé à du campêche, il laisse du pourpre; avec le bleu de Prusse, il donne du bleu.

Pour produire du jaune sur du brun de manganèse,

on mêle du chlorure d'étain avec du sulfate de plomb ; on applique ce mélange épaissi avec de l'amidon grillé, sur le brun de manganèse. Aussitôt qu'il est sec, le manganèse étant réduit à l'état de chlorure, peut être enlevé par le lavage ; mais le sulfate de plomb adhère à l'étoffe en vertu d'une affinité qui existe entre eux. L'étoffe étant alors chaulée, puis passée dans une solution de bichromate de potasse, les parties qui contiennent l'oxide de plomb se teignent en beau jaune.

Le chlorure d'étain peut aussi enlever le peroxide de fer en le réduisant en chlorure, comme le sesquioxide de manganèse. Dans ce but, on l'applique quelquefois sur une couleur foncée composée de peroxide de fer et de jaune de quercitron. Le protochlorure de fer se forme et est enlevé par le lavage, tandis que l'oxide d'étain qui reste constitue un mordant pour le quercitron. De cette manière, les parties où l'étain a été appliqué deviennent jaunes.

On emploie aussi parfois le protochlorure d'étain pour ronger la couleur orange qui consiste en bichromate de plomb. Dans cette action, l'acide chrômique est réduit en protoxide de chrôme. Mais comme l'oxide vert de chrôme reste fixé, les parties rongées ne sont pas d'un beau blanc ; mais cet inconvénient est léger pour les couleurs bleu et pourpre que l'on substitue à l'orangé en mêlant l'étain avec du bleu de Prusse ou de campêche.

Lorsqu'on décompose le protochlorure d'étain par du carbonate de soude, on obtient du protoxide d'étain. On l'emploie conjointement avec de la potasse pour rendre l'indigo soluble. Le protoxide désoxide l'indigo, et

la potasse dissout la base jaune. On l'applique alors sur l'étoffe par un procédé qu'on expliquera plus tard.

III. *Réserves.*

Ce sont des substances qui ont la propriété de rendre la couleur bleue à l'indigo dissous, et de prévenir ainsi sa fixation sur des parties où l'on a appliqué des réserves. Toute substance qui a la propriété de céder son oxigène remplit parfaitement cet objet. Le *sulfate de cuivre*, ou tout autre sel contenant de l'oxide noir de cuivre, lorsqu'on le met dans la cuve à l'indigo, le ravive instantanément en lui donnant de l'oxigène. L'oxide noir de cuivre hydraté produit le même effet aussi bien que le sesquioxide et le deutoxide de manganèse.

La cuve à l'indigo d'un fabricant de toiles peintes est un vase de très grande dimension, rempli d'eau, dans lequel on met de l'indigo, du fulfate de fer et un excès de chaux. La chaux décompose le sulfate de fer, et le protoxide de ce métal se trouvant en contact avec l'indigo au fond de la cuve lui enlève un atome d'oxigène et lui donne ainsi la faculté de se combiner avec la chaux; il se forme un composé qui se dissout dans l'eau et la colore en jaune. Au contact de l'air, l'indigo de cette dissolution se ravive, prend sa couleur bleue et perd sa solubilité. De là provient l'écume bleue qui recouvre sa surface; mais cette écume sert en quelque sorte à protéger le reste de la cuve. L'étoffe qu'on y plonge en sort jaune; mais en étant exposé à l'air, l'indigo absorbe l'oxigène graduellement et devient bleu. Le mélange du bleu et du jaune produit sur l'étoffe une couleur verte

qui passe lentement au bleu. Mais si avant de plonger la pièce dans la cuve, on a appliqué en quelques endroits une substance qui ait la propriété de céder de l'oxigène à l'indigo, tout l'indigo qui sera absorbé par ces surfaces sera revivifié avant de venir en contact avec l'étoffe, et dans cet état, ne pouvant se combiner chimiquement avec elle, il s'enlève facilement par le lavage. C'est pour cela que les parties qui recouvrent les *réserves* restent blanches.

Les réserves principalement en usage chez les fabricans d'indiennes sont les suivantes :

1. *Réserve pour le bleu.* Elle est formée d'un mélange de sulfate et d'acétate de cuivre. On épaissit la solution avec de la gomme et de la terre de pipe pour l'application à la planche, et avec de la farine pour le cylindre. Après la mise en teinture, on passe la pièce dans de l'acide sulfurique faible pour enlever l'oxide de cuivre qui s'est précipité dessus.

2. *Les réserves douces* (*mild-pastes*) sont un mélange de sulfate de zinc, de gomme et de terre de pipe. On l'emploie avec des couleurs que le cuivre altérerait ou qui seraient détruites par l'immersion dans l'acide sulfurique. Il résiste pour un bleu pâle, et il n'est pas nécessaire d'enlever l'oxide de zinc par un acide comme lorsque l'on a employé le cuivre.

Le sulfate de zinc, aussi bien que tous les autres sels métalliques et tous les acides, précipite l'indigo de sa solution dans la chaux. Il ne revivifie pas l'indigo comme les sels de cuivre; mais lorsque la base de l'indigo est précipitée par le sel, elle ne se fixe pas aussi promptement que lorsqu'elle est à l'état de solution. L'oxide de zinc

avec la gomme et la terre de pipe agit mécaniquement en la tenant à distance.

3. *Réserve pour le rouge.* Elle est formée du mordant d'alun déjà décrit, mêlé avec de l'acétate de cuivre, de la gomme et de la terre de pipe. Elle résiste à un bleu pâle, et l'alumine reste sur les parties blanches de l'étoffe qui doivent être ensuite teintes en rouge avec de la garance, ou en jaune avec l'écorce de quercitron.

4. On donne le nom de *réserves neutres* à un composé de jus de citron, de sulfate de cuivre, de gomme et de terre de pipe. Cette réserve résiste à une courte immersion dans la cuve au bleu; et le jus de citron lui donne la propriété de rester blanche lorsque la pièce est teinte en garance, même lorsque la réserve rouge précédente est appliquée dessus. L'acide empêche aussi la chaux de la cuve au bleu de précipiter le cuivre sur l'étoffe, ce qui serait cause que des parties prendraient une teinte brune foncée lorsqu'on la plongerait dans la cuve à la garance.

5. *La réserve pour le jaune de chrôme* est un mélange d'un sel de cuivre pour résister à la cuve au bleu et d'un sel de plomb, pour produire du jaune avec du bichromate de potasse, après avoir été plongé dans la cuve au bleu.

Les observations précédentes étaient nécessaires pour donner au lecteur une idée des divers procédés suivis par les fabricans de toiles peintes et de la théorie qui les dirige. Je vais dire maintenant comment on obtient différentes couleurs. La plus simple et la plus intelligible méthode me paraît être de mettre sous les yeux des échantillons de coton imprimé, en même temps que je

ferai la description du procédé qui a fourni leurs couleurs (1). Nous passerons des plus simples aux plus composées.

1. *Rouge de garance.* On fait une pâte du mordant d'alun décrit ci-dessus, et on l'applique au cylindre; après avoir été desséchée et exposée dans une étuve jusqu'à ce que l'alumine ait eu le temps d'abandonner l'acide auquel elle était combinée et de se fixer sur l'étoffe, on la fait passer dans un mélange chaud de bouse de vache et d'eau. On lave ensuite à l'eau froide, et on l'agite une seconde fois dans le même mélange chaud. Après l'avoir ainsi privée de toute matière soluble ou non fixée, on teint la pièce en garance. Ce procédé consiste à l'exposer à l'action de la garance en suspension dans l'eau. Par suite du peu de solubilité de la matière colorante de cette racine, et de la difficulté de l'appliquer également sur toutes les parties de l'étoffe, le procédé demande à être conduit lentement et la chaleur à n'être élevée que très graduellement. Comme la garance abandonne en premier lieu la plus pure portion de sa matière colorante, le degré de chaleur doit varier suivant la beauté de la couleur que l'on veut obtenir.

Après la mise en teinture, les parties de l'étoffe que l'on destine à rester blanches sont toujours plus ou moins colorées par la garance, et on a beaucoup de peine à les ramener au blanc pur. Suivant les circonstances, on a recours à l'ébullition avec du son ou du savon, l'exposition à la lumière sur le pré, le blanchi-

---

(1) L'original présente en effet des échantillons intercalés dans le texte; mais nous ne pouvons les reproduire que verbalement.

ment avec le chlorite de chaux ou d'autres substances qui ont la propriété de dissoudre ou de détruire cette matière colorante ; on multiplie aussi les lavages à l'eau froide. Plusieurs de ces opérations ont pour effet additionnel d'aviver le rouge en enlevant la matière brunâtre qui se combine toujours avec l'alumine en même temps qu'avec la matière colorante rouge.

2. *Pourpre de garance.* Le mordant de fer épaissi par le même moyen que celui d'alun, s'applique semblablement. On expose l'étoffe à l'air pendant quelques jours, et le fer s'y fixe à mesure qu'il se peroxide. Alors on nettoie et lave la pièce comme il a été dit dans le dernier procédé, on la teint en garance, et on la nettoie comme l'étoffe teinte en rouge dont on vient de parler. Le foncé du pourpre dépend de la force du mordant de fer. Si sa densité s'élève à 1,04, on a du noir.

Le noir et le pourpre s'impriment ensemble au cylindre avec deux rouleaux de cuivre, et le pourpre s'applique ensuite à la planche.

3. *Rose de cochenille.* On applique un mordant d'alun dans les parties destinées à être en couleur. On nettoie ensuite et teint en cochenille de même que lorsqu'on veut teindre en garance. La cochenille ne colore pas le fond comme la garance, et pour cela elle ne demande pas les mêmes opérations pour le blanchissage du fond, et d'ailleurs elle n'a pas assez de solidité pour les supporter.

4. *Noir de campêche.* Le même mordant d'alun qui donne du rouge avec de la garance, donne du noir lorsqu'on le teint avec du campêche. Le mordant de fer a la même propriété, mais la couleur est brunâtre et moins

agréable. Il suffit pour rendre sa blancheur au fond légèrement coloré par le campêche, de plonger la pièce dans de l'eau de son bouillante.

5. *Bleu de Prusse.* On applique le mordant de fer et passe la pièce à l'eau comme il a été déjà dit. On le convertit en bleu de Prusse de différentes teintes en le plongeant dans une dissolution faible de prussiate de potasse mêlée d'acide sulfurique faible. On a maintenant un procédé meilleur : nous l'expliquerons en parlant des couleurs à la vapeur.

6. *Chamois de fer.* Cette couleur agréable est simplement du peroxide de fer. On imprime un mélange de sulfate de fer et d'acétate de plomb qui constitue dans le fait du sulfate et de l'acétate de fer tout ensemble. Après une longue exposition à l'air pour produire sur l'étoffe un dépôt aussi abondant que possible, on précipite le fer plus complétement en plongeant la pièce dans un lait de chaux ou dans un mélange de potasse caustique et de chaux. Une portion d'oxide noir est ainsi précipitée en même temps que le rouge, et s'oxide promptement dans l'eau fraîche et à l'air où on l'expose après.

7. *Bronze de manganèse.* On imprime au rouleau avec une solution de sulfate de manganèse. Lorsque la pièce est sèche, on la passe dans un alcali fortement caustique, et on la laisse tomber dans une cuve contenant du chlorure de chaux. Celui-ci convertit le manganèse en sesquioxide qui a une grande affinité pour le coton.

8. *Bleu de Chine.* Il y a diverses manières de fixer l'indigo sur le coton. Il se désoxide en le chauffant avec de l'orpiment et de la potasse caustique. Si l'on ne dissout pas dans la solution de la gomme du Sénégal ou de

l'amidon grillé, on a ce qu'on appelle du bleu de pinceau. On peut l'appliquer au rouleau sur l'étoffe ou avec une planche d'une taille d'un genre particulier. Appliqué par l'un ou l'autre de ces procédés, l'indigo reprend bientôt sa couleur bleue, et n'étant plus soluble, il reste sur l'étoffe tandis que l'eau entraîne les substances qui lui étaient mélangées.

Un autre procédé consiste à mêler l'indigo bleu avec de l'orpiment dans une solution de sulfate de fer, et à le désoxider après son application sur l'étoffe par des immersions alternatives dans la chaux et dans le sulfate de fer. On sait que l'indigo désoxidé ou à l'état blanc est soluble dans les alcalis et y forme une solution jaune. Cette solution dépose son indigo désoxidé sur l'étoffe par simple contact. De cette manière, l'indigo qui est d'abord libre sur les fibres, et que l'eau enleverait facilement, se combine lentement avec ces fibres et se fixe ainsi sur l'étoffe. Pendant cette action une grande quantité de fer se trouve adhérente à l'étoffe, et il faut une action soutenue de l'acide sulfurique pour l'emporter.

Un troisième procédé consiste à dissoudre de l'indigo en poudre dans une solution chaude de potasse et de stannate de potasse, ou à le faire bouillir dans de la potasse ou de la soude avec de l'étain métallique. L'acide muriatique le précipite alors à l'état blanc. Après avoir épaissi le précipité et l'avoir mêlé avec du chlorure d'étain récent, on l'applique sur l'étoffe. Lorsqu'elle est sèche, on plonge la pièce dans une solution de carbonate de soude. L'indigo devient jaune en se combinant avec la soude, et dans cet état de solubilité se fixe sur

l'étoffe d'une manière permanente. Il devient enfin bleu en absorbant l'oxigène de l'air.

11. *Brun de cachou.* On se procure cette importante matière colorante, connue autrefois sous le nom de *terra japonica*, en faisant bouillir le cœur du bois brun de l'*acacia catechu;* on tient les copeaux de ce bois dans l'eau bouillante, jusqu'à ce que la liqueur évaporée ait acquis une consistance conveuable; après avoir été filtrée, elle ne tarde pas à se coaguler. Il nous vient de Bombay et du Bengale. Il est formé principalement de tannin, et contient aussi un peu d'alumine, qui sert peut-être à fixer la couleur sur l'étoffe.

Le cachou est dissout dans l'acide acétique; on y ajoute une solution de cuivre et de sel ammoniac, puis on applique le tout sur l'étoffe. On la laisse en repos quelques jours; pendant ce temps elle se fonce beaucoup en couleur, puis on l'achève.

12. *Orange de chrôme.* On précipite le bichrômate de plomb sur l'étoffe de coton, en y imprimant une solution de plomb, et plongeant l'étoffe dans une dissolution chaude de chrômate de potasse ou de chaux, contenant un léger excès de base; on l'obtient aussi quelquefois avec le chrômate jaune de plomb, produit au moyen du bichrômate de potasse, en lui enlevant à chaud une portion de son acide dans de l'eau de chaux.

13. *Rongeur pour le blanc sur rouge de garance.* Lorsqu'on applique sur l'étoffe le mordant d'alun déjà décrit, sa base l'alumine s'y fixe, et est prête à se combiner avec toute matière colorante qu'on présente à son action. Une autre manière d'appliquer le même mordant, et de produire avec lui des dessins, consiste à en impré-

gner l'étoffe entière, et à imprimer ensuite la figure avec une substance qui a la propriété de rendre l'alumine soluble dans l'eau. Le lavage auquel on soumet, avant de les teindre, toutes les étoffes imprégnées de mordans, enlève cette partie d'alumine rendue soluble, prive, de la faculté de fixer aucune matière colorante, certaines parties d'étoffe représentant des fleurs, des croix, etc. Si l'on teint l'étoffe par le moyen déjà décrit, ces parties restent blanches, ou du moins deviennent telles après un lavage convenable.

La substance qui se prête le mieux à enlever les mordans d'alun et de peroxide de fer, est l'acide citrique. Les avantages de son emploi sont faciles à saisir. Il ne ronge point l'étoffe, bien que soumis à une haute température. C'est un acide qui s'étend fort peu en le fixant, et ne cherche pas à passer sur des parties du mordant autres que celles avec lesquelles on veut le combiner; et il a sur les autres acides végétaux l'avantage de dissoudre l'alumine ou l'oxide de fer très complètement, de sorte que l'étoffe n'en retient pas la moindre quantité. Si l'on considère avec quelle facilité l'eau enlève cet acide aux citrates insolubles, on serait tenté de croire, au premier abord, qu'il est peu propre à cet usage pour le fabricant de toiles peintes, et cependant, il est préférable à tout autre. Il est probable que l'eau n'a pas autant de tendance à enlever cet acide aux citrates solubles, tels que ceux d'alumine et de fer.

On applique l'acide citrique aussi bien avant qu'après le mordant. Dans ce dernier cas, on l'assiste ordinairement de bisulfate de potasse, ou même d'acide

sulfurique, afin d'économiser le plus coûteux de ces acides.

14. *Garance et bois de campêche.* On imprègne l'étoffe du mordant d'alun et on le ronge pour avoir du blanc par le procédé qui précède. On la teint ensuite en garance par le procédé ordinaire; seulement on mêle à la garance une certaine quantité de bois de campêche. Ce dernier change le rouge de garance en brun.

15. *Couleur mauve de cochenille.* L'étoffe est aussi imprégnée du mordant d'alun, et le blanc s'obtient avec l'acide citrique, par le moyen déjà donné dans un paragraphe précédent. On la teint ensuite en cochenille, qui lui donne une belle couleur mauve.

Nous en sommes redevables à l'Amérique. *Cochenille*, est le nom que l'on donne à un petit insecte qui vit sur le *cactus coccinilifera* et sur trois ou quatre autres espèces de cactus, sur lesquels il reste immobile et dont il tire les sucs pour se nourrir. Il est natif du Mexique; les naturels du pays l'employaient pour teindre en rouge. Lorsque les Espagnols entrèrent dans ce pays, en 1518, il attira leur attention; et, en 1523, la cour d'Espagne en fit importer tout ce qu'on put se procurer. Les écrivains espagnols, qui en ont parlé les premiers, décrivent la cochenille comme un insecte; mais plus tard on l'a considérée comme la semence d'une plante. Cette erreur ne fut entièrement relevée qu'environ vers le milieu du dix-huitième siècle.

On peut extraire le principe colorant rouge de la cochenille, au moyen de l'alcool. Il a une belle couleur pourpre, et peut s'obtenir en petits cristaux. Il fond à 67°,7 C., et lorsqu'on le chauffe, il se décompose sans

donner de l'ammoniaque, d'où nous pouvons conclure qu'il ne contient pas d'azote. Il se dissout rapidement dans l'eau et l'alcool, mais non dans l'éther. Les acides lui donnent une teinte jaune; c'est pour cela qu'il faut ajouter du bitartrate de potasse lorsqu'on veut teindre en écarlate avec la cochenille seule. Lorsqu'on agite de l'alumine, récemment précipitée, avec une dissolution de cochenille, la matière colorante se combine avec l'alumine, et fournit une belle couleur rouge. Ce qu'on appelle *carmin,* en peinture, est de l'alumine, imprégnée du principe de la cochenille.

16. *Blanc sur fond noir.* Le procédé pour fixer la matière colorante, dans ce cas, est absolument semblable à celui des deux derniers exemples : la seule différence est dans la matière colorante employée. L'étoffe est, en premier lieu, imprégnée de mordant d'alun. Le mordant est ensuite rongé avec l'acide citrique dans les endroits que l'on veut réserver en blanc. On teint ensuite à saturation dans le bois de campêche.

Le campêche est le bois de l'*hematoxylon campeschianum,* qui croît à une prodigieuse hauteur dans la Jamaïque, et sur le rivage occidental de la baie de Campeachy. Il doit son pouvoir colorant à une matière qu'il renferme, à laquelle on a donné le nom d'*hématine.* On fait digérer dans de l'eau chaude des copeaux de bois de campêche, on évapore l'infusion à siccité, dissout le résidu dans l'alcool, rapproche la dissolution en un sirop, et le laisse en repos; il se dépose alors des cristaux d'hématine. Ce sont des aiguilles disposées en cercles, d'une belle couleur écarlate. L'hématine ne se dissout que fort peu dans l'eau, mais bien dans l'alcool et l'éther. Elle se

combine avec les acides et les bases. Elle a une puissante affinité pour l'alumine, et peut s'unir en même temps à divers oxides métalliques.

17. *Fond gris-violet, avec dessins noirs et blancs.* On se sert de deux gravures. La couleur foncée et les objets blancs s'impriment en une fois, au moyen de deux rouleaux de cuivre sur la même machine. Le blanc est donné par le jus de citrons, dont on a déjà parlé, épaissi avec de la gomme de Sénégal. Après cela, un autre rouleau applique le fond sur toute la pièce avec une solution de fer. Le fer se fixe partout sur l'étoffe, excepté là où l'acide a été appliqué; le dessin reste blanc dans ces endroits.

18. *Rouge de Turquie et blanc sur Bandanas.* Le nom de bandana a été donné à des mouchoirs de poche de coton imprimés. Les plus beaux et les mieux connus sont les mouchoirs teints en rouge de Turquie, avec des mouchetures blanches, des étoiles ou des croix, telles que l'échantillon les représente.

Ce qu'on appelle rouge de Turquie (*Turkey-red*), a été connu il y a long-temps dans le Levant, et dans différentes parties de la Turquie. Il vint de ce pays en France, et parut à Glasgow, il y a cinquante ans, chez M. Papillon, qui établit un atelier de teinture en rouge de Turquie, conjointement avec M. M'Intosh. Il fit un arrangement avec les directeurs et les agens de manufactures en Écosse, portant que le procédé serait publié par eux au bénéfice du public, au bout d'un certain nombre d'années. Conformément à cela, dans l'année 1803, les directeurs présentèrent au public un compte détaillé des procédés. Le procédé a été suivi de-

puis ce temps à Glasgow, et l'on y a apporté beaucoup de perfectionnemens. Le procédé pour ronger la couleur, comme le représente l'échantillon, a été mis en usage sur une très grande échelle, par M. Henry Monteath et compagnie, à Rutherglen Bridge. Il est probable qu'il a été découvert par plus d'une personne en même temps; je connais au moins trois personnes qui le réclament; mais n'ayant pas le moyen de déterminer la priorité pour aucune d'elles, il vaut mieux, je pense, éviter des détails incertains.

La méthode adoptée pour fixer le rouge de Turquie sur les étoffes est compliquée et fastidieuse. Je donnerai ici une esquisse des diverses opérations, et les expliquerai comme on les comprend.

1. L'étoffe est trempée dans une lessive faiblement alcaline, pour enlever l'apprêt du tisserand. On l'appelle, en termes d'art, le *dégorgeage* (*rotteep*). On emploie ordinairement quatre ou cinq livres de potasse caustique pour chaque quintal d'étoffe. La température de la solution est de 55 à 66° C.; on plonge l'étoffe dans le bain pendant 24 heures, après quoi elle est bien lavée.

2. On dissout de sept à dix livres de carbonate de soude dans une quantité suffisante d'eau pour que l'étoffe (toujours supposée peser cent livres), puisse en être baignée. On la fait bouillir pendant quelque temps.

3. C'est de l'exécution de ce troisième procédé, plus que de tout autre, que dépend la beauté de la couleur. Sans lui on ne peut mettre en teinture une étoffe récente. Mais s'il s'agit de teindre une vieille étoffe de coton, qui a été souvent lavée, une chemise, par exemple, on peut omettre cette opération complétement.

On compose un liquide des ingrédiens suivans :

1 gallon d'huile de gallipoli,

1 $\frac{1}{2}$ gallon d'excrémens mous de brebis,

4 gallons d'une solution de carbonate de soude, d'une densité de 1,06.

1 gallon d'une solution de potasse perlasse, d'une densité de 1,04, mêlé avec une quantité d'eau froide, suffisante pour compléter 22 gallons. La densité de cette liqueur doit être de 1,020 à 1,025.

Cette liqueur est d'un blanc de lait, et est en effet une sorte de savon imparfait. On la met dans un grand vaisseau cylindrique en bois et ouvert, que l'on appelle la cuve. On la tient continuellement en mouvement (pour empêcher qu'elle ne dépose), au moyen d'un levier de bois que met en mouvement une machine. Elle est ensuite portée, par des tuyaux d'étain, dans une sorte de huche, dans laquelle se trouve la machine à fouler (*padding machine*), où l'on plonge l'étoffe tout entière. Plus celle-ci reste long-temps imprégnée de la liqueur, mieux elle prend la teinture. Cette trempe doit durer au moins quinze jours.

La fiente de brebis donne à l'étoffe une couleur verte; on trouve qu'elle aide considérablement le blanchissage auquel on la soumet ensuite. On trouve qu'elle augmente la promptitude du blanchiment, principalement lorsque l'étoffe est exposée sur le pré entre les opérations diverses.

4. Lorsque le temps le permet, l'étoffe, imprégnée du savon imparfait du n° 3, est étendue sur le pré pour se sécher. Lorsque le temps est pluvieux on la sèche dans l'étuve.

5. On imprègne une seconde fois l'étoffe ainsi séchée du liquide oléagineux du n° 3, puis on la sèche de nouveau. On répète une troisième fois ces deux opérations.

6. L'étoffe est trempée dans une solution de potasse perlasse, de la densité de 1,0075 à 1,01, portée à une température de 66° C. On la tord en la sortant de ce liquide, et on la fait sécher de nouveau.

7. On fait un mélange des substances suivantes :

1 gallon d'huile de gallipoli,

3 d° d'une lessive de soude, de la densité de 1,06.

1 d° d'une lessive de potasse caustique, de la densité de 1,04, étendu d'assez d'eau pour que le tout complète 22 gallons. On plonge l'étoffe dans ce liquide, comme on a fait dans celui du n° 3.

On la sèche, par un beau temps, sur le pré; s'il pleut, on la sèche à l'étuve, ainsi imprégnée de cette liqueur.

8. On répète trois fois l'opération du n° 7, et après chaque trempe, l'étoffe est exposée pendant quelques heures sur le pré, puis, finalement, séchée dans l'étuve.

9. L'étoffe est plongée dans un mélange de soude et de perlasse, d'une densité de 1,01 à 1,0125, et à la température de 66° C. On la laisse égoutter pendant quelques heures, puis on la lave bien. On sèche ensuite à l'étuve. Le but de cette opération est d'enlever l'excès d'huile qui pourrait adhérer à l'étoffe. Dans le cas où l'étoffe en retiendrait, on ne pourrait lui faire subir l'opération suivante appelée *gallage* (*galling*).

10. Pour cette opération, on prend de la galle d'Alep, 18 livres, que l'on fait bouillir pendant quatre ou cinq heures dans 25 gallons d'eau, jusqu'à ce que le volume

se réduise à 20 gallons environ. Ce liquide, après avoir été passé, est assez fort pour imprégner 100 livres d'étoffe de la quantité de noix de galle nécessaire. Depuis quelques années, on a substitué le sumac de Sicile à la noix de galle ; 33 livres du premier équivalent à 18 de noix de galle. On emploie quelquefois un mélange de 9 livres de noix de galle et de 16 $\frac{1}{2}$ livres de sumac.

On plonge entièrement l'étoffe dans cette liqueur, chauffée à 44 ou 55° C. Le sumac lui donne une couleur jaune, qui sert à exalter le rouge de garance, en lui donnant plus de vivacité.

11. L'opération qui suit celle-ci est celle de l'alunage. Elle est essentielle, comme on l'a dit déjà, parce que, sans elle, on ne pourrait fixer la matière colorante.

Dans ce pays, les fabricans se servent d'alun; mais, dans une grande partie du continent, on emploie de l'acétate d'alumine. Pour former la liqueur d'alun des teinturiers en rouge de Turquie, on ajoute, à une solution d'alun, à 1,04 de densité, autant de potasse perlasse, de soude ou de craie qu'il en faut pour précipiter l'alumine de l'alun. On passe l'étoffe dans cette liqueur trouble, et on l'y laisse tremper pendant douze heures, en la tenant à une température de 44 à 55° C. L'étoffe s'imprègne de l'alumine, et celle-ci se combine avec ses fibres.

12. L'étoffe ainsi combinée avec l'alumine est séchée à l'étuve, puis lavée pour enlever la liqueur d'alun en excès.

13. Ces préparations préliminaires étant faites, l'étoffe est prête à recevoir la teinture.

On emploie de 1 à 3 livres de garance réduite en

poudre pour chaque livre d'étoffe. La quantité dépend de la teinte que l'on veut obtenir. On met l'étoffe dans la chaudière pendant que l'eau est froide. On fait bouillir au bout d'une heure, et on maintient l'ébullition pendant deux heures. Pendant tout ce temps l'étoffe est passée à travers la teinture au moyen de la manivelle.

On ajoute 1 gallon de sang de bœuf par 25 livres d'étoffe à mettre en teinture. C'est la quantité qui se teint en une fois dans une chaudière. L'addition de ce sang est indispensable pour obtenir un beau rouge. On a fait beaucoup d'essais pour l'abandonner, mais ils ont été infructueux. Je soupçonne que la matière colorante du sang se fixe sur l'étoffe. Sa belle couleur écarlate fait sans doute valoir celle de la garance.

14. La garance contient deux matières colorantes, une *brune* et une *rouge*. Toutes deux se fixent sur l'étoffe dans l'opération de la teinture en lui donnant une couleur rouge-brun et peut-être désagréable. La couleur brune ne se fixe pas aussi solidement que la rouge. Le but du procédé d'avivage (*clearing process*) est de se défaire de la matière brune. On fait bouillir l'étoffe pendant douze ou quatorze heures dans un mélange de 5 livres de soude, 8 livres de savon et de 16 à 18 gallons du liquide résidu du n° 9, avec une quantité d'eau suffisante. Par cette ébullition la plus grande partie de la matière brune est enlevée, et l'étoffe commence à prendre la belle teinte qui caractérise les étoffes teintes en rouge de Turquie. On ajoute encore à son éclat par le procédé suivant.

15. On prend 5 ou 6 livres de savon, et de 16 à 18 onces de protochlorure d'étain en cristaux; on les dissout

dans l'eau dans une chaudière sphérique dans laquelle on met l'étoffe. On ferme la chaudière avec un couvercle qui s'y ajuste exactement, et l'on conduit l'ébullition sous la pression de deux atmosphères, ou à la température de 139 degrés. Le digesteur est muni d'une soupape de sûreté et d'un petit tuyau conique dont l'ouverture à son extrémité porte environ $\frac{1}{16}$ de pouce de diamètre, et dont il s'échappe un jet constant de vapeur pendant l'opération. On trouve que le sel d'étain exalte la couleur. Sans doute que l'oxide de ce métal se combine avec l'acide gras du savon (qui est fixé à l'étoffe). Ce savon insoluble se combine sans aucun doute avec la matière colorante rouge de la garance, et en altère la teinte.

16. Après toutes ces opérations effectuées, on étend l'étoffe sur le pré, et l'expose au soleil pendant quelques jours, ce qui achève de l'aviver.

Telle est l'esquisse courte, mais exacte des procédés de l'art de teindre en rouge de Turquie tel qu'on le pratique actuellement dans tous les ateliers de teinture de Glasgow.

On a fait jusqu'ici d'inutiles essais pour abréger ces opérations. Il est essentiel que l'étoffe soit imprégnée d'huile ou plutôt de savon. Si l'on omet une ou deux, ou trois immersions, le rouge perd de son éclat relativement. Il est hors de doute que ce savon se combine à l'étoffe, et y reste fixé. La même remarque s'applique au savon ordinaire.

Une étoffe blanchie au chlorure de chaux ne donne pas un bon rouge. Probablement les fibres du coton se combinent avec la chaux, ou plutôt avec le sulfate de chaux qui, en décomposant le savon oléagineux, l'em-

pêche de se combiner à l'étoffe. On réussit parfaitement avec les tissus blanchis par l'ancienne méthode, c'est-à-dire en les faisant bouillir dans une lessive, ou dans du savon, et les exposant ensuite au soleil. Les couleurs sont aussi bonnes avec que sans la noix de galle; mais on aurait beaucoup de difficulté à imprégner suffisamment l'étoffe de la liqueur d'alunage si l'on ne la faisait passer préalablement dans la solutionu d'alun, surtout si le tissu était tant soit peu graisseux.

Lorsqu'une étoffe a été teinte en entier en rouge de Turquie, on y forme des desseins blancs en rongeant la couleur au moyen d'eau chargée de chlore. On prend quinze pièces d'étoffe teinte en rouge; on les applique bien à plat l'une sur l'autre, et sur une plaque de plomb de la dimension d'un mouchoir de poche. On place par dessus une autre plaque de plomb, et l'on presse fortement ces deux plaques l'une contre l'autre au moyen de vis, ou, dans des établissemens plus parfaits, sous une presse de Bramah de la puissance de deux cents tonnes environs. La plaque supérieure est entaillée de trous correspondant exactement aux dessins que l'on veut ronger sur l'étoffe. On fait une solution de chlorure de chaux que l'on mêle avec un acide pour dégager le chlore, on la fait couler sur la plaque supérieure, et par un artifice ingénieux on la force à passer par les trous pratiqués dans la plaque. Elle pénètre en effet les quinze pièces d'étoffe en rongeant la couleur, tandis que la violente pression qu'on exerce sur les autres parties qui doivent rester rouges empêche la solution de s'y infiltrer.

Les premières fois que l'on mit ce procédé en pratique, les bords des dessins repercés dans le plomb avaient été

laissés tranchans. Il en résulta que la violence de la pression occasiona la coupure des tissus, de sorte que les dessins ne tardèrent pas à se détacher comme enlevés à l'emporte-pièce. On attribue cela à l'effet corrosif du chlore, tandis que la mauvaise disposition des plaques en était seule la cause. Henry Mouteath et compagnie fabriquèrent les premiers ces mouchoirs, ou bandanas, comme on les appelle; ils y firent une fortune considérable.

Rouge sur rouge, et blanc. C'est un perfectionnement des bandanas primitifs décrits dans le dernier paragraphe. On place les deux nuances de rouge en même temps; la différence du ton provient de l'alunage, en ce que sur les parties les plus foncées on a fixé plus d'alumine que sur celles qui doivent recevoir le rouge clair. Les dessins blancs s'obtiennent en rongeant la couleur; ce procédé a été trouvé en France. Il y a dix-huit ans que M. Thomson de Primrose-Hill, près Clitheroe, prit un brevet pour ce procédé; étant expiré maintenant, il est du domaine public. Il consiste à appliquer de la manière ordinaire une dissolution d'acide tartrique épaissie avec de la gomme sur les parties que l'on veut conserver blanches; à passer ensuite rapidement l'étoffe dans une solution de chlorure de chaux. L'acide dégage le chlore, et celui-ci ronge la couleur. Afin que les bords des dessins soient bien nets, on passe, immédiatement après, l'étoffe dans l'eau pure pour éviter que les liquides ne s'étendent et ne rongent, plus qu'il ne faut.

20. *Rongeur pour le blanc sur bronze.* On plonge d'abord l'étoffe dans une solution de sulfate ou de chlorure de manganèse; puis on la fait sécher. On la fait

ensuite passer dans une solution d'alcali fortement caustique, ce qui occasione sur la pièce la précipitation de l'hydrate blanc de protoxide de manganèse. Celui-ci en restant exposé à l'air se fonce graduellement en se convertissant en sesquioxide; et l'on active ce changement par l'emploi du bichrômate de potasse.

Le protochloride d'étain est le meilleur agent pour produire, sur ce fond, des dessins blancs. Au moyen de ce sel on y produit du chlorure de manganèse, que l'eau enlève facilement, tandis que le peroxide d'étain ou prend la place du manganèse, ou bien peut aussi être rendu soluble en employant un acide libre en même temps que la solution d'étain.

21. *Blanc sur bleu.* La cuve au bleu est une solution dans l'eau de chaux, d'indigo désoxidé. Pour l'obtenir, on broie l'indigo en une pâte fine avec de l'eau, et on la mêle avec du sulfate de fer et un excès de chaux. Au bout de quelques heures l'indigo est désoxidé et dissout. On laisse se déposer les nouveaux produits, le peroxide de fer et le sulfate de chaux; la dissolution d'indigo reste colorée en un jaune clair. Lorsque l'on plonge la pièce dans cette dissolution, l'indigo jaune quitte immédiatement la chaux pour se déposer sur les fibres du coton. En exposant ensuite la pièce à l'air, l'indigo y reprend sa couleur bleue en s'oxigénant.

La dissolution d'indigo a une couleur jaune, mais sa surface est toujours bleue. Si elle est très concentrée, elle a la couleur du cuivre; cela provient de l'oxigénation de l'indigo au contact de l'air. Les acides en précipitent de l'indigo blanc; mais les acides métalliques qui cèdent facilement leur oxigène le précipitent à l'état

d'indigo bleu. C'est ce qui arrive avec le sesquioxide et le bioxide de manganèse, les sels de cuivre et son hydrate libre. Les fabricans profitent de ces substances pour obtenir différens effets sur les calicots. On se sert d'oxide de cuivre pour empêcher le bleu de s'attacher à certaines parties de l'étoffe lorsqu'on la passe à la cuve au bleu. A cet effet, on compose une pâte avec une solution d'acétate ou de sulfate de cuivre et de fleur de farine ou de terre de pipe mêlée avec de la gomme arabique; on imprime les dessins avec cette pâte, et lorsqu'elle est sèche sur l'étoffe, on passe celle-ci dans la cuve au bleu. L'indigo se fixe sur les parties où il ne se trouve pas de réserve; tandis que là où il s'en trouve l'indigo est oxigéné par le cuivre, et par conséquent rendu bleu et insoluble avant qu'il puisse atteindre le tissu que couvre la réserve. Il reste un peu de cuivre après le lavage; mais on l'enlève avec de l'acide sulfurique faible.

Je vais maintenant exposer les procédés employés pour appliquer les couleurs chimiques sur le coton.

Le terme de *chimique* paraît avoir désigné dans l'origine certaines couleurs que l'on préparait avec des substances provenant directement du laboratoire du chimiste, pour les distinguer de celles fournies par les matières d'un usage alors plus commun. Ce sont ordinairement des solutions d'étain mêlées avec des décoctions de divers bois de teinture; et comme la lumière agit promptement sur la matière colorante de ces bois, aussi bien que les alcalis et les acides, on a compris sous le nom de *chimiques* des couleurs nécessairement fugaces. Le bleu chimique également (solution de bleu

de Prusse dans l'acide muriatique ou le chloride d'étain), et d'autres applications ordinaires sont de la même classe. Mais la fugacité des couleurs doit être plutôt attribuée à la nature peu stable des matières colorantes, qu'à la manière dont on les applique. Si, par exemple, l'on pouvait obtenir la matière colorante de la garance pure et inaltérée à l'état de solution, il est presque certain que la couleur chimique qu'on formerait avec elle serait une couleur permanente. Un état de solution plus ou moins complet est nécessaire à la fixation des couleurs chimiques sur les tissus.

1. *Noir chimique*. On produit cette couleur de plusieurs manières. Il y a quelques années on faisait une décoction de noix de galle, à laquelle on ajoutait, lorsqu'elle était froide, du nitrate de peroxide de fer préalablement épaissi avec de la fleur de farine. On avait ainsi une pâte de couleur d'ardoise qui, appliquée sur le tissu et exposée à l'air, devenait noire. Maintenant on regarde comme plus avantageux de se servir d'un sel de protoxide de fer, qui, après avoir été appliqué sur l'étoffe, est exposé à l'action de l'air. Le fer s'oxidant, la couleur passe au noir. Dans un air sec, il faut plusieurs jours. Le composé noir est insoluble dans l'eau, et lorsqu'on lave la pièce on n'enlève que le corps qui a servi à épaissir la couleur, et d'autres matières inutiles qui ne se sont pas combinées aux fibres du coton. On obtient aussi un noir chimique en mêlant une décoction de bois de campêche avec un sel de protoxide de fer. Cependant il n'est pas aussi stable que celui de noix de galle.

Voici comment on opère pour avoir sur la même pièce

des dessins à quatre couleurs chimiques, rose-mauve, bleu, vert et orange.

2. *Rose-mauve chimique.* Cette belle couleur s'obtient, soit avec le bois de Brésil, soit avec le bois de pêcher. On fait une décoction de ces bois, que l'on épaissit avec de la gomme arabique, et que l'on mêle ensuite avec du perchlorure d'étain. Le sel précipite la matière colorante à l'état d'une laque qui se redissout dans un excès du sel d'étain. On l'applique dans cet état de solution sur l'étoffe qui la décompose en peu d'heures, et lorsqu'on lave la pièce la laque y reste fixée.

3. *Bleu à la vapeur.* On sait que lorsqu'on fait bouillir dans l'eau de l'acide hydrocyano-ferrique, l'acide hydrocyanique est dégagé, et il se précipite une poudre blanche qui, au contact de l'air, se change en bleu de Prusse. C'est de cette manière que l'on produit ce qu'on appelle le bleu à la vapeur. On dissout dans l'eau du prussiate de potasse cristallisé, et on y mêle de l'acide tartrique. Il se forme un précipité de bitartrate de potasse ou crème de tartre, et le liquide qui reste est en partie de l'acide prussique dissout dans l'eau. Mais il contient aussi du bleu de Prusse blanc, si l'on peut admettre une semblable expression. On épaissit ce liquide avec de la gomme, et on imprime sur l'étoffe.

Quelquefois aussi, l'on dissout la gomme dans du prussiate de potasse en dissolution dans l'eau, et on y ajoute un équivalent d'acide sulfurique.

L'étoffe imprimée doit ensuite être exposée à la vapeur d'eau bouillante, et le bleu avivé (si les autres couleurs le permettent) dans une solution faible de chlorure de chaux ou de bichrômate de potasse. Si l'emploi

de ce procédé était incompatible avec les autres couleurs, il faudrait simplement exposer l'étoffe à l'air pendant un temps considérable au bout duquel le bleu finit par devenir aussi intense que si l'on s'était servi de chlorure de chaux.

4. *Vert à la vapeur*. Cette couleur résulte de la combinaison de la précédente, avec du jaune que l'on obtient avec une décoction de graines de Perse : on la fixe sur l'étoffe avec l'alun. Le précipité donné par la potasse est dissous dans l'eau, et l'on mêle cette dissolution avec une décoction de ces fruits de Perse et d'alun. A froid, ces substances n'ont pas d'action sensible l'une sur l'autre; mais, lorsqu'on vient à leur appliquer la vapeur après l'impression, l'acide de l'alun se combine à la potasse tandis que l'alumine s'unit à la matière colorante jaune, et se fixe sur le tissu. En même temps l'élévation de température occasione la précipitation du bleu de Prusse blanc qui passe au bleu graduellement au contact de l'air. On sait que le bleu et le jaune en s'unissant donnent du vert.

5. *Orangé d'Annatto*. On dissout l'Annatto dans la potasse ou la soude et imprime sur le tissu. C'est là tout le procédé.

6. *Jaune de chrôme sur du rouge de Turquie*. On l'obtient en modifiant le procédé décrit dans la première partie de cet article. On dissout ensemble dans l'eau du nitrate de plomb et de l'acide tartrique, on épaissit la dissolution avec de la gomme, et on l'imprime sur les parties de l'étoffe teinte en rouge destinées à devenir jaunes. Lorsqu'on passe la pièce dans une dissolution de chlorure de chaux, les endroits où l'acide tartrique a

été appliqué, perdent leur couleur, tandis qu'en même temps l'oxide de plomb se sépare de cet acide et se fixe sur le tissu; celui-ci après avoir été lavé à l'eau est passé dans une dissolution de bichrômate de potasse qui convertit l'oxide de plomb en chrômate et lui donne une couleur jaune stable et éclatante.

7. *Bleu et noir sur le bleu de Turquie.* On a déjà donné le moyen de ronger la couleur rouge de Turquie sur une étoffe, et de changer en jaune de chrôme les places blanches qu'on y a ainsi produites. Nous allons maintenant tâcher d'expliquer comment on y applique le noir, le bleu et le vert avec lesquels on forme des compositions si agréables sur les toiles peintes.

Pour le noir, on prépare du perchlorure de fer en dissolvant du carbonate de fer dans de l'acide muriatique. On emploie ensuite cette solution pour dissoudre le bleu de prusse, ce qui se fait très bien, pourvu toutefois que le bleu soit réduit en poudre fine. On dilue ensuite la solution, on lui donne une consistance convenable en y mêlant de l'amidon et la tenant pendant quelque temps à la température de 111° C. La pâte ainsi préparée et refroidie est d'un bon emploi. On l'applique ou l'imprime sur le tissu en même temps que le bleu et l'acide qui sert à ménager des parties blanches sur l'étoffe, si l'on désire en avoir. En faisant passer la pièce dans une dissolution de chlorure de chaux, la chaux libre précipite de l'oxide de fer sur le bleu de prusse, qui prend une couleur noire parce qu'il couvre du rouge.

Pour couvrir le calicot d'une couleur bleue éclatante, on dissout le bleu de Prusse dans du perchlorure d'étain que l'on prépare en faisant passer un courant de

chlore gazeux dans une dissolution de protochlorure d'étain. On étend d'eau la dissolution, on y dissout de l'acide tartrique dans la proportion de 4 livres par gallon, et ensuite on l'épaissit avec de l'amidon; on peut alors s'en servir. Lorsque l'on vient à passer dans la cuve qui contient une solution de chlorure de chaux, le tissu sur lequel on a appliqué cette pâte, l'oxide d'étain est précipité par l'action de la chaux libre sur le perchlorure, et fixe le bleu sur l'étoffe; en même temps, l'acide tartrique, en dégageant le chlore du chlorure de chaux, détruit la couleur rouge. C'est pour cela que le bleu a l'aspect que présente du bleu qui a été déposé sur un fond blanc.

Les dessins que l'on veut obtenir en jaune sur la même pièce, sont d'abord enlevés en blanc par le procédé déjà indiqué; on y applique ensuite du jaune des graines de Perse. Lorsqu'on place sur le bleu cette couleur jaune elle fournit sur le calicot ce vert remarquable qui ajoute tant à sa beauté.

8. *Jaune de chrôme sur bleu d'indigo.* On a déjà donné le moyen d'obtenir du blanc sur un bleu foncé. Pour faire une pâte de réserve contre le bleu et laisser en même temps un mordant pour le jaune, on fait une solution de nitrate et d'acétate de plomb, de nitrate et acétate de cuivre, que l'on amène à une consistance suffisante avec de la gomme et de la terre de pipe. Tandis que l'indigo se dépose sur l'étoffe, la chaux qui le tient en dissolution précipite l'oxide de plomb sur les parties du tissu où l'on a appliqué la réserve; on le lave à l'eau, et on le fait passer dans une solution de bichrômate de potasse. Il n'y a que les parties sur lesquelles il

s'est fixé de l'oxide de plomb qui deviennent jaunes. La couleur est d'abord terne et sale, ce qui tient à la présence d'oxide de cuivré qui s'est déposé en même temps que celui de plomb. Pour enlever le cuivre et exalter le jaune, on plonge la pièce dans une dissolution aqueuse d'acide muriatique faible.

9. *Jaune et orangé sur bleu.* C'est le même procédé que pour le dernier cas. Seulement au lieu de passer l'étoffe dans une dissolution chaude de bichrômate de potasse, on la plonge dans une dissolution de chrômate de cette base. 2 atomes d'oxide de plomb, se combinent avec 1 atome d'acide chrômique, et donnent ainsi naissance à la couleur orangée. Si de l'acide nitrique faible épaissi à la gomme est ensuite imprimé sur ces dessins orange, la moitié de l'oxide de plomb est enlevée, et l'orangé passe immédiatement au jaune.

10. *Jaune de chrôme sur bronze.* On mêle du sulfate de plomb avec du chlorure d'étain, et on applique ce mélange sur le tissu bronze. Une double décomposition s'opère, et il se forme du chlorure de manganèse et du peroxide d'étain. Au lavage à l'eau, le chlorure de manganèse est dissout et emporté, mais l'étain reste adhérent au tissu, et avec lui, le sulfate de plomb. On décompose ensuite ce sel avec de la chaux, et l'oxide de plomb se fixe sur l'étoffe, de sorte qu'en la passant au bichrômate de potasse, elle devient jaune.

Il y a d'autres substances que le sulfate de plomb que l'on peut déposer sur les tissus d'une manière semblable. On fait par exemple un mélange de chrômate de plomb pâle, et de protochlorure d'étain; il peut se conserver pendant quelques heures sans grand inconvénient; et

l'on produit ainsi du jaune sans qu'il soit besoin d'aucune opération subséquente. On peut aussi employer la laque de bois de Brésil ou de cochenille, pour obtenir la couleur mauve sur le bronze; celle de campêche, pour avoir du pourpre. Mais les impressions ainsi faites ne peuvent se laver sans crainte, même à l'eau froide.

L'oxide rouge de fer se fixe sur le bronze d'une manière permanente en appliquant une dissolution de protochlorure de fer sur les parties qui doivent subir un changement. Au bout d'un petit nombre d'heures, le manganèse et le fer font échange de leurs places, le fer se déposant sur l'étoffe à l'état de peroxide, tandis que le lavage enlève le chlorure de manganèse.

11. *Réserve rouge et chocolat sur bleu pâle.* Si l'on ajoute un peu de vert-de-gris et de savon doux à du mordant d'alun, qu'on l'épaississe avec de la gomme et de la terre de pipe, et qu'on l'applique sur un tissu blanc, on peut plonger la pièce dans la cuve au bleu, sans que l'indigo s'attache à aucune des parties qui ont reçu les impressions. Si l'on passe la pièce à la bouse de vache et à la teinture, à la manière ordinaire, on obtient du rouge sur un fond bleu pâle. Le même mordant, avec une addition d'acétate de fer, donne une couleur chocolat. Voici comment on peut préserver de la teinture le blanc qu'on aurait ménagé sur cette même pièce : on emploie une préparation appelée pâte neutre pour ce genre d'ouvrage; elle préserve le tissu du bleu, du chocolat et du rouge. C'est un mélange de jus de citron et de sulfate de cuivre. Si ce mélange reste pendant plus de quelques jours, une portion de l'oxide de cuivre s'attache avec tant de tenacité au tissu, qu'il n'y a pas de lavage capable de

l'enlever. Cette portion de cuivre en attire une de garance dans l'opération de la teinture, et colore ainsi la partie qu'on destinait à être blanche, en un rouge brun pâle.

Dans l'échantillon qu'on met sous les yeux du lecteur, dans le texte anglais, tout ce qui paraît bronze, jaune et mauve, a été primitivement imprimé en blanc; trois couleurs données par le cachou, les baies de Perse et le rouge de Brésil, sont des applications postérieures. Le vert résulte du jaune de ces baies appliqué sur le bleu, et l'orangé de la même couleur sur le rose-mauve.

12. *Impressions en peinture*. C'est un genre d'impression qu'on a récemment employé sur des étoffes qui ne sont pas destinées à être lavées; les couleurs sont les mêmes que celles qu'on emploie pour peindre ou imprimer les papiers. Comme elles ont du corps et cachent ce qui se trouve sous elles, on les emploie sur le noir et d'autres fonds colorés. On obtient ainsi un effet brillant à peu de frais.

(*Thomson's Records gen. of Science*, 1835.)

Théorie mathématique de la Chaleur (1);

PAR S. D. POISSON,
Membre de l'Institut, etc.

L'ouvrage que je publie aujourd'hui, sous le titre de *Théorie mathématique de la chaleur*, forme la seconde

(1) Un volume in-4° de plus de cinq cents pages, avec une planche. A Paris, chez Bachelier, libraire, quai des Augustins.

partie d'un traité de *Physique mathématique*, dont la première est la *Nouvelle théorie de l'action capillaire*, qui a paru il y a quatre ans. Il se compose de douze chapitres, précédés de quelques pages où je rappelle, en peu de mots, les premières applications que l'on a faites du calcul à la théorie de la chaleur, et les principales recherches des géomètres sur ce sujet, qui ont eu lieu dans ces derniers temps, c'est-à-dire, depuis le premier mémoire de Fourier, envoyé à l'Institut en 1807. Je transcrirai ici ce que renferme le préambule sur la question importante de la chaleur de la terre :

« En appliquant au globe terrestre sa solution géné-« rale du problème d'une sphère primitivement échauf-« fée d'une manière quelconque, Laplace a été conduit « à partager l'opinion de Fourier, qui attribue à la cha-« leur primitive de la terre, l'accroissement de tempé-« rature que l'on observe à partir de sa superficie et « dont la grandeur n'est pas la même dans toutes les « localités. Cette hypothèse d'une température prove-« nant de la chaleur d'origine et qui devrait s'élever à « des millions de degrés dans les couches centrales du « globe, a été généralement adoptée ; mais les difficultés « qu'elle présente m'ont paru la rendre invraisemblable; « et j'ai proposé une autre manière d'expliquer la tem-« pérature croissante que l'on a reconnue depuis long-« temps à toutes les profondeurs où l'on a pu atteindre.

« Dans cette nouvelle explication, ce phénomène « dépend de l'inégalité de température des régions de « l'espace que la terre traverse successivement, par « suite du mouvement de translation, commun au so-« leil et à toutes les planètes. Il serait, en effet, hors

« de toute vraisemblance que la température de l'es-
« pace fût partout la même; les variations qu'elle éprouve
« d'un point à un autre, séparés par de très grandes
« distances, peuvent être fort considérables, et elles
« doivent produire des variations correspondantes dans
« la température de la terre, qui s'étendent à des pro-
« fondeurs dépendantes de leurs durées et de leurs am-
« plitudes. Si l'on suppose, par exemple, qu'un bloc de
« pierre soit transporté de l'équateur à notre latitude,
« son refroidissement aura commencé à la surface et se
« sera propagé dans son intérieur; et s'il ne s'est pas
« étendu à la masse entière, parce que le temps du
« transport aura été trop court, ce corps, parvenu dans
« nos climats, présentera le phénomène d'une tempé-
« rature croissante à partir de sa superficie. La terre est
« dans le cas de ce bloc de pierre; c'est un corps qui vient
« d'une région dont la température était plus élevée que
« celle du lieu où il se trouve actuellement; ou, si l'on
« veut, c'est un thermomètre mobile dans l'espace, qui
« n'a pas le temps, à cause de ses grandes dimensions
« et d'après son degré de conductibilité, de prendre,
« dans toute sa masse, les températures des diverses
« régions qu'il traverse. Aujourd'hui la température du
« globe est croissante au dessous de sa superficie; le
« contraire a eu et aura lieu dans d'autres temps; en
« outre, à des époques séparées par de longues suites
« de siècles, cette température a dû être et sera par la
« suite beaucoup plus haute ou beaucoup plus basse
« qu'elle ne l'est maintenant; ce qui empêche que la terre
« soit toujours habitable par l'espèce humaine, et a peut-
« être contribué aux révolutions successives dont sa

« couche extérieure a conservé les traces. Il faut remar-
« quer que les alternatives de la température de l'espace
« sont des causes certaines qui influent sans cesse sur la
« chaleur du globe, du moins près de la surface; tandis
« que la chaleur d'origine de la terre, quelque lente
« qu'elle soit à se dissiper, n'est cependant qu'une cir-
« constance transitoire, dont on ne pourrait démontrer
« l'existence à l'époque actuelle, et à laquelle on ne
« serait forcé de recourir comme hypothèse, que si les
« causes permanentes et nécessaires ne suffisaient pas à
« l'explication des phénomènes. »

Voici maintenant les titres des différens chapitres de l'ouvrage, avec une indication succincte des matières qu'ils contiennent.

Chap. Ier. *Notions préliminaires.*

Après avoir donné la définition de la température et plusieurs autres définitions, on explique comment on a été conduit au principe d'un rayonnement et d'une absorption de chaleur continuels par les molécules de tous les corps. L'échange de chaleur qui en résulte entre les parties matérielles de grandeur insensible, mais comprenant des nombres immenses de molécules, ne doit pas troubler l'égalité de leurs températures, quand elle existe. De cette condition, on conclut que pour chaque partie, le rapport du pouvoir émissif au pouvoir absorbant est indépendant de la matière et de la densité, et qu'il ne peut dépendre que de la température. Dans le cas de l'inégalité des températures, on donne l'expression générale de leurs variations pendant chaque

instant, égales et contraires pour deux parties matérielles qui rayonnent l'une vers l'autre. On donne aussi la loi de l'absorption de la chaleur rayonnante dans l'intérieur des corps homogènes.

CHAP. II. *Lois de la chaleur rayonnante.*

Si un corps est placé dans une enceinte vide, fermée de toutes parts, dont la température est supposée invariable et partout la même, on démontre que le résultat de l'échange de chaleur entre un élément de sa surface et un élément de la surface de l'enceinte, est indépendant de la matière de l'enceinte et proportionnel, toutes choses d'ailleurs égales, au cosinus de l'angle que fait la normale au second élément avec la droite qui va d'un élément à l'autre. Des expériences qui n'ont pas encore été faites pourront seules décider si cette loi du *cosinus* convient également aux élémens de la surface du corps, dont la température n'est point invariable comme celle de l'enceinte, et jusque-là on peut douter qu'elle ait lieu pendant que ce corps s'échauffe ou se refroidit. Par la considération du nombre infini de réflexions successives qui ont lieu à la surface de l'enceinte, on démontre aussi qu'en général, le flux de chaleur à travers chaque élément de la surface du corps qu'elle contient est indépendant de la forme, des dimensions et de la matière de cette enceinte; il n'y a d'exception que quand la chaleur, dans la série de réflexions qu'elle éprouve, vient tomber une ou plusieurs fois sur la surface du corps. Il suit de ce théorème qu'un thermomètre placé en quelque point que ce soit de l'espace que l'enceinte termine, marquera finale-

ment la même température, qui sera égale à celle de l'enceinte; mais dans le cas de l'exception, le temps qu'il emploiera à atteindre cette température, sera différent selon le lieu qu'il occupera. L'expression générale du flux de chaleur à travers chaque élément de la surface d'un corps dont la température varie, se compose d'un facteur relatif à l'état de cette surface et à la matière de ce corps, multiplié par la différence de deux fonctions semblables, dont l'une dépend de la température variable du corps, l'autre de la température fixe de l'enceinte, et qui sont les mêmes pour tous les corps; résultat qui s'accorde avec la loi du refroidissement dans le vide, découverte par MM. Dulong et Petit. On suppose ensuite, dans ce second chapitre, que plusieurs corps, dont les températures varient, soient contenus dans l'enceinte vide, dont la température est constante. On parvient alors à une formule générale, qui servira à résoudre tous les problèmes de la *catoptrique* de la chaleur, et dont on indique les principales applications. Quand tous ces corps forment autour de l'un d'eux une enceinte fermée, dont la température variable avec le temps est la même dans toute son étendue, le flux de chaleur à la surface du corps intérieur ne dépend pas seulement de sa température et de celle de l'enceinte, à moins que tous ces corps ne soient formés d'une même matière. Après avoir considéré l'influence de l'air sur le rayonnement dont on avait fait d'abord abstraction, on donne à la fin de ce chapitre une formule qui exprime les variations instantanées de température de deux parties matérielles de grandeur insensible, appartenant à des corps différens, et pour lesquelles l'échange de chaleur a lieu après

une ou plusieurs réflexions sur les surfaces d'autres corps, à travers l'air ou un gaz quelconque.

Chap. III. *Lois du refroidissement des corps qui ont la même température en tous leurs points.*

Pendant qu'un corps homogène de petites dimensions s'échauffe ou se refroidit, sa température variable est la même dans tous ses points ; mais si le corps se compose de plusieurs parties, formées de matières différentes et juxtaposées, elles peuvent conserver des températures inégales pendant tout le temps que ces températures varient, ainsi qu'on le fait voir dans un autre chapitre. Dans celui-ci on détermine en fonctions du temps la vitesse et la température que l'on suppose communes à tous les points d'un corps placé seul dans une enceinte vide ou remplie d'air, et dont la température est invariable. Si l'enceinte renfermait plusieurs corps soumis à leur influence mutuelle, la détermination de leurs températures dépendrait de l'intégration d'un système d'équations simultanées, qui ne sont linéaires que dans le cas des températures ordinaires, mais dans lesquelles on ne peut plus séparer les variables, quand il s'agit de hautes températures, et que l'on ne suppose pas le rayonnement proportionnel à leurs différences.

Un corps qui se refroidit étant recouvert d'une couche mince, formée d'une matière différente de la sienne, l'expérience a fait voir que la vitesse du refroidissement ne parvient à son *maximum* que quand l'épaisseur de cette couche additive, quoique toujours très petite, a cependant atteint une certaine limite ; on développe les

des échanges entre les molécules voisines de la superficie du corps, et celles d'un milieu environnant ou d'autres corps, qui peuvent avoir des températures très supérieures ou très inférieures; et cependant les grandeurs de ces deux flux, dus à des causes aussi inégales, doivent être du même ordre et comparables entre elles. On fait voir comment on satisfait à cette condition, au moyen d'une quantité résultant du décroissement rapide de température qui a lieu très près de la superficie d'un corps, pendant qu'il s'échauffe ou se refroidit. De cette manière, les flux intérieurs et extérieurs se trouvent liés l'un à l'autre, et la loi de la conductibilité intérieure en fonction de la température, se déduit de celle du rayonnement extérieur, que MM. Dulong et Petit ont trouvée.

Dans un prisme homogène parvenu à un état invariable, dont la surface latérale est supposée imperméable à la chaleur, et dont les deux bases sont entretenues à des températures constantes, le flux de chaleur, à travers chaque section perpendiculaire à sa longueur, est le même dans toute cette dimension. Sa grandeur est proportionnelle à la différence des températures des deux bases, et en raison inverse de la distance qui les sépare. Ce principe est facile à démontrer; ou bien on peut, si l'on veut, le regarder comme évident. Ainsi énoncé, il est indépendant du mode de communication de la chaleur, et a lieu quelle que soit la longueur du prisme; mais c'est à tort qu'on l'a étendu, sans restriction, aux tranches infiniment minces d'un corps, dont la température varie, soit avec le temps, soit d'un point à un autre, et que l'on en a conclu que l'équation du mouvement de la chaleur, déduite de cette extension, est indépendante

d'aucune hypothèse, et comparable, dans sa généralité, aux théorèmes de la statique. Lorsqu'on ne fait aucune supposition sur le mode de communication de la chaleur, ou sur la loi du rayonnement intérieur, le flux de chaleur, à travers chaque face d'une tranche infiniment mince, n'est plus simplement proportionnel à la différence infiniment petite des températures des deux faces, ni en raison inverse de l'épaisseur de la tranche; on en trouvera l'expression exacte dans le chapitre où l'on traite spécialement de la distribution de la chaleur dans une barre prismatique.

CHAP. V. *Mouvement de la chaleur à la surface d'un corps de forme quelconque.*

On démontre que les flux de chaleur sont égaux ou le deviennent après un temps très court, aux deux extrémités d'un prisme, qui a pour base un élément de la surface d'un corps et une hauteur un peu plus grande que l'épaisseur de la couche superficielle, dans laquelle la température varie très rapidement. De cette égalité et de l'expression du rayonnement extérieur, donnée par l'observation, on conclut l'équation du mouvement de la chaleur à la surface d'un corps de forme quelconque. L'expression du flux intérieur n'étant point applicable à la surface même, il s'ensuit que la démonstration de cette équation générale, qui consiste à égaler immédiatement cette expression à celle du rayonnement extérieur, est tout à fait illusoire.

Quand un corps est composé de deux parties, de matières différentes, il existe à leur surface de séparation

deux équations du mouvement de la chaleur ; on les démontre de la même manière que l'équation relative à la surface ; elles contiennent une quantité dépendante des matières de ces deux parties, et qui ne peut être déterminée que par l'expérience.

Chap. VI. *Digression sur les intégrales des équations aux différences partielles.*

Par la considération des séries, on démontre que le nombre des constantes arbitraires contenues dans l'intégrale complète d'une équation différentielle, doit toujours être égal à celui qui marque l'ordre de cette équation ; on prouve par le même moyen que dans l'intégrale d'une équation aux différences partielles, le nombre des fonctions arbitraires peut être moindre, et changer selon que l'on développe l'intégrale en série, suivant les puissances d'une variable ou d'une autre ; et quand l'équation aux différences partielles est linéaire, on fait aussi voir qu'en choisissant convenablement cette variable, toutes les fonctions arbitraires peuvent disparaître et être remplacées par des constantes en nombre infini sans que l'intégrale cesse d'être complète. Pour éclaircir ces considérations générales, on les applique à des exemples dans lesquels on montre comment les diverses intégrales en série d'une même équation aux différences partielles, se transforment les unes dans les autres, et peuvent s'exprimer sous forme finie par des intégrales définies qui contiennent aussi une seule ou plusieurs fonctions arbitraires. Dans le cas singulier où l'intégrale en série ne renferme plus que des cons-

tantes arbitraires, chaque terme de la série satisfait isolément à l'équation donnée, de sorte que l'intégrale générale se trouve exprimée par la somme d'un nombre infini d'intégrales particulières. Les intégrales de cette forme se sont présentées dès l'origine du calcul aux différences partielles; mais pour que leur usage dans les différens problèmes ne laissât aucun doute sur la généralité des solutions, il fallait avoir démontré *à priori*, comme je l'ai fait il y a long-temps, que ces expressions en série, quoiqu'elles ne contiennent aucune fonction arbitraire, aussi bien que celles qui en renferment un nombre plus ou moins grand, n'en sont pas moins les solutions les plus générales des équations aux différences partielles; ou bien, il fallait vérifier dans chaque exemple qu'après avoir satisfait à toutes les équations d'un problème relatif à des points contigus et en nombre infini, les séries de cette nature pouvaient encore représenter l'état initial et tout à fait arbitraire de ce système de points matériels; vérification que l'on n'a pu effectuer jusqu'à présent que dans des cas très particuliers. La solution que Fourier a donnée le premier du problème de la distribution de la chaleur dans une sphère homogène, dont tous les points également éloignés du centre ont des températures égales, ne remplit, par exemple, ni l'une ni l'autre de ces deux conditions; c'est sans doute pour cela que les commissaires dont on a cité plus haut le jugement, ont pensé que son analyse laissait quelque chose à désirer sous le rapport de la généralité; et, en effet, il n'est aucunement démontré dans cette solution que la série qui exprime la température initiale

puisse représenter une fonction entièrement arbitraire de la distance au centre.

Pour l'usage de ces mêmes séries de solutions particulières, il est encore nécessaire d'avoir un procédé propre à déterminer leurs coefficiens d'après l'état initial du système. A l'occasion du problème relatif à la chaleur d'une sphère composée de deux matières différentes, j'ai donné pour cet objet dans le 19ᵉ cahier du *Journal de l'École polytechnique* (page 377 et suiv.) une méthode directe et générale, dont j'ai fait depuis un grand nombre d'applications, et qui sera aussi celle que je suivrai constamment dans cet ouvrage. Le chapitre VI en renferme déjà l'application aux équations générales du mouvement de la chaleur, dans l'intérieur et à la surface d'un corps de forme quelconque, homogène ou hétérogène. Elle conduit dans tous les cas à deux équations remarquables dont l'une sert à déterminer indépendamment les uns des autres les coefficiens des termes de chaque série, et l'autre à démontrer la réalité des quantités constantes qui multiplient le temps dans tous ces termes. Ces constantes sont les racines d'équations transcendantes dont il serait le plus souvent difficile de connaître la nature à cause de la forme très compliquée de ces équations. De leur réalité, on déduit cette conséquence générale : quand un corps échauffé d'une manière quelconque est placé dans un milieu dont la température est zéro, il parvient toujours avant son entier refroidissement, à un état régulier dans lequel les températures de tous ses points décroissent suivant une même prorgession géométrique pour des accroissemens du temps égaux entre eux. On démontrera dans un autre

chapitre que si ce corps est une sphère homogène, ces températures seront égales pour tous les points également éloignés du centre, et les mêmes que si la chaleur initiale de chacune des couches concentriques avait été distribuée uniformément dans toute son étendue.

Les équations aux différences partielles d'où dépendent les lois du refroidissement de la chaleur dans les corps sont du premier ordre par rapport au temps, tandis que les équations relatives aux vibrations des corps élastiques et des fluides sont du second ordre; il en résulte des différences essentielles entre les expressions des températures et celles des vitesses à un instant quelconque; et pour cette raison, il paraît au moins très difficile que les mêmes phénomènes qui peuvent résulter d'un rayonnement moléculaire, soient également explicables en les attribuant aux vibrations d'un fluide élastique. Quand on a obtenu les expressions des inconnues en fonctions du temps, dans l'une ou l'autre de ces deux sortes de questions, si l'on y fait le temps égal à zéro, on en déduit des séries de diverses formes qui représentent, pour tous les points du système que l'on considère, des fonctions arbitraires, continues ou discontinues, de leurs coordonnées. Ces expressions en séries, quoiqu'on ne puisse les vérifier que dans des exemples particuliers, doivent toujours être admises comme une conséquence nécessaire de la solution de chaque problème, dont la généralité a été démontrée *à priori*; toutefois, il serait à désirer que l'on pût aussi les obtenir d'une manière plus directe; et peut-être y parviendrait-on au moyen de l'analyse dont j'avais fait usage dans mon premier mémoire sur la théorie de la chaleur,

pour déterminer la loi des températures dans une barre d'une longueur donnée, d'après l'intégrale sous forme finie de l'équation aux différences partielles.

CHAP. VII. *Digression sur la manière d'exprimer les fonctions arbitraires par des séries de quantités périodiques.*

Lagrange a donné le premier une série de quantités périodiques propres à représenter les valeurs d'une fonction arbitraire, continue ou discontinue, dans un intervalle déterminé des valeurs de la variable. Cette formule suppose que la fonction s'évanouisse aux deux extrémités de cet intervalle; elle procède suivant les sinus des multiples de la variable; il en existe beaucoup d'autres de la même nature, qui procèdent suivant les sinus ou les cosinus de ces multiples, pairs ou impairs, et qui diffèrent les unes des autres par les conditions relatives à chaque extrémité. On trouvera dans ce chapitre une théorie complète de ce genre de formules que j'ai extraite de mes anciens mémoires, et où je considère les séries périodiques qu'elles renferment comme les limites d'autres séries convergentes, dont les sommes sont des intégrales qui ont elles-mêmes pour limites les fonctions arbitraires qu'il s'agit de représenter. En supposant infini dans l'une ou l'autre de ces expressions en série, l'intervalle des valeurs de la variable pour lequel elle a lieu, il en résulte la formule en intégrale double qui appartient à Fourier; elle s'étend sans difficulté, aussi bien que chacune de celles qui ne subsistent que pour

un intervalle limité, à deux variables, ou à un plus grand nombre.

CHAP. VIII. *Suite de la digression sur la manière de représenter les fonctions arbitraires par des séries de quantités périodiques.*

Une fonction arbitraire de deux angles, dont l'un est compris entre zéro et 180°, et l'autre entre zéro et 360°, peut toujours être représentée entre ces limites par une série de certaines quantités périodiques, qui n'ont pas reçu de dénominations particulières, quoiqu'elles jouissent de propriétés spéciales et très remarquables. C'est à cette expression en série que l'on a recours dans la plupart des questions de Mécanique céleste et de Physique, relatives à des sphéroïdes; on avait cependant contesté qu'elle convînt à une fonction quelconque; mais, la démonstration de cette importante formule, que j'avais déjà donnée et que j'ai reproduite dans ce chapitre, ne laissera aucun doute sur sa nature et sa généralité. Cette démonstration est fondée sur un théorême que l'on déduit de considérations semblables à celles du chapitre précédent. On examine ce que devient la série aux limites des valeurs des deux angles; on démontre ensuite les propriétés des fonctions dont ses termes sont formés; puis on fait voir qu'ils finissent toujours par décroître indéfiniment, ce qui est la condition nécessaire et suffisante pour que la série ne devienne pas divergente, et pour qu'il soit toujours permis d'en faire usage. Enfin, on prouve que pour une même fonction, il n'y a jamais qu'un seul développement de cette espèce;

ce qui n'a pas lieu pour les développemens en série de *sinus* ou de *cosinus* des multiples des variables. Ce chapitre est terminé par la démonstration d'un autre théorême, au moyen duquel on réduit une classe nombreuse d'intégrales doubles à des intégrales simples.

CHAP. IX. *Distribution de la chaleur dans une barre dont les dimensions transversales sont très petites.*

On forme directement l'équation du mouvement de la chaleur dans une barre droite ou courbe, homogène ou hétérogène, dont les sections transversales sont constantes ou variables, et qui rayonne à travers sa surface latérale. On vérifie ensuite que cette équation coïncide avec celle qui se déduit de l'équation générale du chapitre IV, lorsqu'on fait abstraction du rayonnement latéral, et lorsqu'il s'agit d'une barre cylindrique ou prismatique. On applique d'abord cette équation à l'état invariable d'une barre, dont les deux extrémités sont entretenues à des températures constantes et données. On suppose successivement que l'étendue du rayonnement intérieur ne soit point insensible, que le rayonnement extérieur s'écarte de la proportionnalité à la différence des températures, que la conductibilité extérieure varie avec le degré de chaleur, et l'on détermine l'influence de ces diverses causes sur la loi des températures permanentes de la barre. On donne les formules qui serviront à déduire de cette loi, par l'expérience, les conductibilités respectives de différentes matières, et la quantité relative au passage d'une matière dans une autre, dans le cas d'une barre formée

de deux parties hétérogènes, juxtaposées à la suite l'une de l'autre. Après avoir ainsi considéré en détail le cas des températures permanentes, on résout l'équation aux différences partielles relatives au cas des températures variables; ce qui conduit à une expression de l'inconnue du problème, en une série d'exponentielles dont on détermine les coefficiens par le procédé général indiqué dans le chapitre VI, quelles que soient les variations de la matière et des sections transversales de la barre. On applique ensuite cette solution aux principaux cas particuliers. Quand la barre se prolonge indéfiniment, et qu'on la suppose échauffée dans une partie seulement de sa longueur, on détermine les lois de la propagation de la chaleur de part et d'autre du lieu de cet échauffement : cette propagation est instantanée à une distance quelconque; résultat de la théorie qui présente une difficulté réelle dont on donne l'explication.

Chap. X. *Distribution de la chaleur dans les corps sphériques.*

Le problème de la distribution de la chaleur dans une sphère dont tous les points également éloignés du centre ont des températures égales, se ramène facilement à un cas particulier de la même question, par rapport à une barre cylindrique. On le résout aussi directement; on applique ensuite la solution aux deux cas extrêmes, d'un rayon très petit, et d'un rayon très grand. Dans le cas d'un rayon infini, on en conclut les lois de la propagation du calorique dans un corps homogène, autour de la partie de sa masse à laquelle la chaleur a été com-

muniquée, et semblablement suivant toutes les directions.

On détermine ensuite la distribution de la chaleur dans une sphère homogène, recouverte d'une couche aussi homogène, mais formée d'une matière différente de celle du noyau. Pendant toute la durée du refroidissement, la température de cette couche, quelle que petite que soit son épaisseur, est différente de celle du noyau, et le rapport des températures de ces deux parties, à un même instant, dépend de la quantité relative au passage d'une matière à une autre, dont il a été question précédemment. Il en résulte une objection contre la méthode employée par les physiciens pour déterminer, par la comparaison des vitesses du refroidissement, le rapport des chaleurs spécifiques de différens corps, après avoir ramené leurs surfaces à un même état, au moyen d'une couche mince et d'une même matière pour tous ces corps. La quantité relative au passage de la chaleur de chaque corps dans la couche additive, est contenue dans le rapport des vitesses du refroidissement; il faudrait donc qu'elle fût connue, pour qu'on pût déduire de ce rapport, celui des chaleurs spécifiques. Une expérience récente de M. Melloni prouve qu'un liquide contenu dans une enveloppe mince dont la surface intérieure est mise successivement dans différens états, en la polissant ou la rayant, se refroidit toujours avec la même vitesse, au lieu que cette vitesse change dans de très grands rapports, comme on le savait depuis long temps, lorsque c'est la surface extérieure de l'enveloppe que l'on polit ou que l'on raye plus ou moins. La quantité relative au passage du calorique à travers la surface de séparation de

l'enveloppe et du liquide est donc indépendante de l'état de cette surface; ce qui assimile le pouvoir refroidissant des liquides à celui de la couche d'air en contact avec les corps, qui ne dépend pas non plus de l'état de leur superficie, d'après les expériences de MM. Dulong et Petit.

Lorsqu'une sphère homogène dont on considère le refroidissement, se change en un corps terminé par un plan indéfini et qui se prolonge indéfiniment d'un seul côté de ce plan, l'expression analytique de la température d'un point quelconque change de forme, de telle sorte que cette température, au lieu de tendre vers un décroissement en progression géométrique, converge continuellement vers une tout autre loi qui dépend de l'état initial du corps; mais quelque grand que soit un corps, il a toujours des dimensions finies et déterminées; et c'est toujours la loi du décroissement final énoncée dans le chapitre VI qu'il faut employer, lors même qu'il s'agit, par exemple, du refroidissement de la terre.

Si la distribution de la chaleur dans une sphère ou dans un corps d'une autre forme a été déterminée en supposant ce corps placé dans un milieu dont la température est zéro, on peut ensuite étendre cette première solution du problème au cas où la température extérieure est variable suivant une loi quelconque. Dans mon premier mémoire sur la théorie de la chaleur, j'ai suivi pour cette partie de la question une méthode directe et applicable à tous les cas. D'après cette méthode, une partie de la valeur de la température en fonction du temps se trouve exprimée dans le cas général par une intégrale quadruple,

que l'on peut toujours réduire à une intégrale double comme chacune des autres parties. Par la méthode dont j'ai fait usage pour effectuer cette réduction, on obtient les valeurs de différentes intégrales définies qu'il serait difficile, en général, de déterminer d'une autre manière, et dont on vérifie l'exactitude toutes les fois qu'elles rentrent dans les formules connues.

Chap. XI. *Distribution de la chaleur dans quelques corps, et spécialement dans une sphère homogène primitivement échauffée d'une manière quelconque.*

On explique comment on formera, dans chaque cas, l'expression complète de la température extérieure qui peut dépendre de diverses sources de chaleur et que l'on emploiera dans l'équation du mouvement de la chaleur relative à la surface du corps soumis à leur influence.

Après avoir fait l'énumération des différentes formes de corps pour lesquelles on est parvenu jusqu'à présent à résoudre le problème de la distribution de la chaleur, on en donne la solution complète pour le cas d'un parallélépipède rectangle, homogène, et dont les six faces rayonnent inégalement.

Pour appliquer les équations générales des chapitres IV et V au cas d'une sphère homogène primitivement échauffée d'une manière quelconque, on y transforme les coordonnées orthogonales en coordonnées polaires; puis on exprime la température à un instant et en un point quelconques au moyen de la série générale du chapitre VIII, et des intégrales trouvées dans le chapitre

VI; on détermine ensuite les coefficiens de cette série d'après l'état initial de la sphère, en supposant d'abord la température extérieure égale à zéro; par le procédé déjà employé dans le chapitre précédent, on étend enfin cette solution au cas d'une température extérieure, variable avec le temps et d'un point à un autre. Parmi les conséquences de cette solution générale du problème, la plus importante est celle que l'on doit à Laplace : elle consiste en ce que dans une sphère d'une très grande dimension, et à des distances de la surface, très petites par rapport à son rayon, la partie de la température indépendante du temps ne varie pas sensiblement avec ces distances; et que sur la normale en chaque point, soit à la surface, soit à une profondeur peu considérable, elle peut être regardée comme égale à la partie invariable de la température extérieure qui répond au même point. Il en résulte que l'accroissement de chaleur dans le sens de la profondeur, que l'on observe près de la surface de la terre, ne peut pas être attribué à l'inégalité de température des différens climats, et qu'il en faut nécessairement chercher la cause dans des circonstances qui varient très lentement avec le temps. Quelle que soit cette cause, la différence des températures moyennes de la surface et du dehors, correspondantes à un même point de la superficie, est proportionnelle, suivant une remarque due à Fourier, à l'accroissement de température sur la normale et rapporté à l'unité de longueur, de sorte que l'on peut conclure cette différence, de l'accroissement observé et d'une quantité relative à la nature du terrain. Cette remarque et celle de Laplace ne sont point applicables aux localités où la température varie

très rapidement autour de la verticale; on fait voir que dans ces cas d'exception, la température varie de même sur la verticale; et l'on détermine la loi de cette variation d'après celle qui a lieu à la surface ou dans la température extérieure. La température moyenne à une petite distance renferme aussi un terme qui n'est pas proportionnel à cette profondeur, et qui provient de l'influence de la chaleur sur la conductibilité de la matière.

CHAP. XII. *Mouvement de la chaleur dans l'intérieur et à la surface de la terre.*

On fait voir que les formules du chapitre précédent, quoiqu'elles se rapportent à une sphère homogène dont la superficie est partout dans le même état, pourront néanmoins servir à déterminer les températures des points de la terre, à une distance de la surface qui soit très petite par rapport à son rayon, et qui surpasse cependant toutes les profondeurs accessibles. Elles renferment deux constantes, dépendantes de la nature du terrain, et dont on déterminera les valeurs numériques en chaque point du globe, d'après les températures observées à des profondeurs connues.

L'observation, d'accord avec la théorie, montre que les inégalités diurnes de la température de la terre disparaissent à de très petites profondeurs, et les inégalités annuelles à des profondeurs plus grandes, de telle sorte qu'à une distance de la surface, d'environ une vingtaine de mètres et au-delà, ces deux espèces d'inégalités sont tout-à-fait insensibles. On trouvera dans ce chapitre le tableau des températures indiquées par le thermomètre

des caves de l'Observatoire, à la profondeur de 28 mètres. La moyenne de 352 observations, faites depuis 1817 jusqu'à la fin de 1834, est de 11°,834.

L'accroissement de la température moyenne de la terre, à mesure que l'on descend au dessous de la surface, a été constaté depuis long-temps dans tous les lieux profonds, à différentes latitudes, et à différentes élévations du sol au dessus du niveau des mers. Les moyens les plus propres à le déterminer, sont le *sondage* et les *puits forés*. On fait connaître les résultats, encore très peu nombreux, que l'on en a déduits jusqu'à présent. A Paris, cet accroissement paraît être d'un degré pour environ 38 mètres d'augmentation dans la profondeur.

Quant à la cause de ce phénomène, on expose les difficultés que présente l'explication de Fourier, fondée sur une chaleur d'origine du globe, encore sensible à l'époque actuelle près de la surface; puis on propose l'explication nouvelle dont il a été question au commencement de cet article. Voici quelques réflexions extraites de l'ouvrage, qui tendent à prouver que la solidification de la terre a dû commencer par les couches centrales, et qu'avant qu'elle fût parvenue à sa surface, le refroidissement du globe a dû être incomparablement plus rapide.

« La forme à peu près sphérique de la terre et des « planètes, et leur aplatissement aux pôles de rotation, « montrent avec évidence que ces corps ont été primi- « tivement fluides, et peut-être à l'état aériforme. En « partant de cet état initial, la terre n'a pu se solidifier « en tout ou en partie, que par une perte de chaleur « provenant de ce que sa température excédait celle du

« milieu où elle était placée. Mais il n'est pas démontré « que la solidification a dû commencer à la surface pour « se propager vers le centre, comme le supposerait un « état du globe encore fluide dans la plus grande partie « de son intérieur. Le contraire me paraît plus vrai-« semblable. En effet, les parties extrêmes ou les plus « voisines de la surface, en se refroidissant les pre-« mières, ont dû descendre à l'intérieur, et être remplacées par des parties internes qui sont venues se « refroidir à la superficie, pour redescendre ensuite à « leur tour. Ce double courant aura entretenu dans la « masse une égalité de température, ou du moins, il « aura empêché que l'inégalité ne fût, à beaucoup près, « aussi grande que dans un corps solide qui se refroidit « par sa surface; et l'on peut ajouter que ce mélange « des parties du fluide et le nivellement de leurs tem-« pératures, auront été favorisés par les oscillations de « la masse entière, qui ont eu lieu jusqu'à ce qu'elle « soit parvenue à une figure et une rotation perma-« nentes. D'un autre côté, la pression excessivement « grande, supportée par les couches centrales, a pu dé-« terminer leur solidification beaucoup avant celles des « couches plus voisines de la surface, c'est-à-dire que « les premières ont pu devenir solides par l'effet de « cette extrême compression, à une température égale « ou même supérieure à celle des couches moins rap-« prochées du centre, et soumises en conséquence à une « pression beaucoup moindre. L'expérience a fait voir, « par exemple, que l'eau à la température ordinaire, « étant soumise à une pression de 1,000 atmosphères, « éprouve une condensation d'environ un vingtième de

« son volume primitif. Or, concevons une colonne « d'eau d'une hauteur égale au rayon du globe, et ré- « duisons sa pesanteur à la moitié de celle que l'on ob- « serve à la surface de la terre, afin de la rendre égale à « la gravité moyenne qui aurait lieu le long de chaque « rayon de la terre dans l'hypothèse de son homogénéité; « les couches inférieures de cette colonne liquide éprou- « veront une pression de plus de trois millions d'at- « mosphères, ou égale à plus de trois mille fois celle « qui réduit l'eau aux $\frac{19}{20}$ de son volume; mais sans « connaître la loi de la compression de ce liquide, et « quoique nous ignorions comment cette loi peut dé- « pendre de la température, on peut croire néanmoins « qu'une si énorme pression réduirait les couches infé- « rieures de la masse d'eau à l'état solide, lors même « que la température serait très élevée. Il semble donc « plus naturel de supposer que la solidification de la « terre a commencé par le centre et s'est propagée suc- « cessivement vers la surface : à une certaine tempéra- « ture, qui pouvait être extrêmement élevée, les couches « les plus voisines du centre se sont d'abord solidifiées, « à raison de l'excessive pression qu'elles éprouvaient; « les couches suivantes se sont solidifiées ensuite à une « température et sous une pression moindres; et ainsi « de suite, de proche en proche, jusqu'à la superficie. »

(Si l'accroissement observé de la température de la terre près de sa surface, est dû à sa chaleur d'origine, il s'ensuit qu'à l'époque actuelle et à Paris cette chaleur augmente seulement d'un quarantième de degré la température de la surface même; faute de connaître le pouvoir rayonnant de la matière du globe, l'on ne peut évaluer

la quantité de cette chaleur initiale qui traverse de dedans en dehors en un temps donné, une étendue aussi donnée de la surface ; mais telle serait la lenteur qu'elle mettrait à se dissiper dans l'espace, qu'il devrait s'écouler plus de mille millions de siècles, pour que la petite augmentation d'un quarantième de degré fût réduite à moitié.

Relativement aux inégalités périodiques, on détermine la relation qui existe entre chaque inégalité à une profondeur donnée et l'inégalité correspondante de la température extérieure. Les relations de cette nature, dont la connaissance est due à Fourier, ont lieu entre les inégalités intérieures et celles de la surface du sol; elles laissaient inconnus les rapports de ces dernières inégalités, à celles du dehors qui sont les données immédiates de la question.

La température intérieure à laquelle la terre est soumise, provient de trois sources différentes : de la chaleur *stellaire*, de la chaleur *atmosphérique* agissant par le rayonnement et par le contact, et de la chaleur *solaire*. On examine successivement ces trois sources de chaleur. Par rapport à la première, on observe qu'il n'est aucunement vraisemblable que la chaleur rayonnante, émanée des étoiles, ait la même intensité dans toutes les directions, quand elle parvient à la terre. On indique les expériences qu'il faudrait faire pour vérifier si elle varie, en effet, pour les différentes régions du ciel. M. Melloni a l'intention de s'en occuper incessamment, et d'y employer l'instrument extrêmement sensible dont il a fait usage dans ses recherches sur la chaleur;

ce qui ne pourra manquer de conduire à la solution de cet important problème de physique céleste.

Avant de considérer l'influence de la chaleur atmosphérique, j'ai formé l'expression complète de la température marquée à chaque instant par un thermomètre suspendu dans l'air, à une hauteur quelconque au dessus de la surface de la terre, et exposé à l'ombre ou au soleil. Quoique la plupart des quantités que cette formule renferme nous soient inconnues, on en déduit néanmoins plusieurs conséquences générales qui s'accordent avec l'expérience ; il en résulte que pour déterminer la température propre de l'air, il faut employer les observations simultanées de trois thermomètres, dont les surfaces sont dans un état différent, et non pas celles de deux thermomètres seulement, comme on a coutume de le dire. Cette formule fournit aussi le moyen de comparer les températures indiquées par différens thermomètres, sous le rapport de leurs pouvoirs rayonnans, et de leur faculté d'absorber les rayons du soleil.

La moyenne des températures annuelles, marquées par un thermomètre exposé à l'air libre et à l'ombre, forme la température *climatérique*. Elle varie avec l'élévation des lieux au dessus du niveau des mers, et avec la longitude et la latitude, suivant des lois que nous ne connaissons pas. A Paris, elle est de 10°,822, d'après ce que M. Bouvard a conclu de 29 années d'observations. On trouvera dans ce chapitre le tableau des températures moyennes pour les douze mois de chacune de ces années, qu'il a bien voulu me communiquer, et qui n'avait point encore été publié. Il paraît qu'en chaque point de la terre, cette température climatérique diffère très

peu de la température moyenne de la surface du sol, ainsi qu'on le fait voir par quelques exemples. Néanmoins la température variable de cette surface, et celle qui est marquée au même instant par un thermomètre aussi peu élevé qu'on voudra dans l'air, s'écartent souvent beaucoup l'une de l'autre; il en résulte que dans l'année, l'excès de la plus haute sur la plus basse température du sol est à Paris de près de 24°, comme on le verra dans la suite de ce chapitre, et seulement d'environ 17 degrés pour le thermomètre suspendu dans l'air et à l'ombre.

On détermine maintenant la partie de la température extérieure qui résulte de la chaleur atmosphérique, jointe à la chaleur stellaire. Les données nécessaires pour calculer *à priori* sa valeur numérique, nous étant inconnues, on fait voir comment cette valeur, pour chaque point du globe, peut se déduire de la température moyenne de sa surface. A Paris, cette température extérieure est de 13 degrés. Quoique nous ne puissions pas déterminer séparément la portion de cette température de la terre qui provient de la chaleur atmosphérique, il y a lieu de croire cependant qu'elle est aussi négative, de sorte que l'autre portion, provenant de la chaleur stellaire, doit être de moins de 13 degrés au dessous de zéro. Si l'on suppose que la chaleur rayonnante émanée des étoiles tombe en même quantité sur tous les points du globe, cette température plus élevée que 13 degrés, sera celle de l'espace, au lieu où la terre se trouve actuellement. Sans pouvoir assigner avec précision le degré de chaleur de l'espace, on peut donc admettre que sa température est peu différente de zéro,

au lieu d'être, comme on l'avait dit, au dessous de la température des régions les plus froides du globe, et de celle de la congélation du mercure. Quant à la température centrale de la masse entière de la terre, en supposant même que sa chaleur d'origine soit tout-à-fait dissipée, elle n'est pas non plus égale à la température actuelle de l'espace, et nous n'avons aucun moyen de la connaître.

D'après un théorème dû à Lambert, la totalité de la chaleur solaire qui tombe sur la terre est la même pendant les différentes saisons, malgré l'inégalité de leurs longueurs, qui se trouve compensée par celle des distances du soleil à la terre. Cette quantité de chaleur varie en raison inverse du paramètre de l'ellipse décrite par la terre; elle varie aussi avec l'obliquité de l'écliptique; mais il ne paraît pas que ces variations puissent jamais produire aucun effet considérable sur la chaleur du globe. Les quantités de chaleur solaire qui tombent dans des temps égaux sur les deux hémisphères sont à peu près égales; mais à raison de l'état différent de leurs surfaces, ces quantités sont absorbées en des proportions différentes; et la faculté d'absorber les rayons du soleil croissant dans un plus grand rapport que le pouvoir rayonnant, qui est lui-même plus grand pour la terre ferme que pour les eaux de la mer, on en conclut que la température moyenne de notre hémisphère où la terre ferme est en plus grande proportion, doit être supérieure à ~~celle de l'~~hémisphère austral; ce qui est conforme aux observations.

La chaleur solaire qui parvient en chaque point du globe, varie aux différentes heures du jour; elle est nulle quand le soleil est au dessous de l'horizon; pen-

dant l'année elle varie aussi avec la déclinaison; et son expression change de forme selon que la latitude du point que l'on considère est plus grande ou moindre que le complément de l'obliquité de l'écliptique. J'ai donc considéré la partie de la température extérieure qui provient de cette source de chaleur, comme une fonction discontinue de l'angle horaire et de la longitude du soleil, à laquelle j'ai appliqué les formules des chapitres précédens pour la convertir en série de sinus et de cosinus des multiples de ces deux angles. Par ce moyen j'ai obtenu les expressions complètes des inégalités diurnes et annuelles de la température de la terre, qui proviennent de son double mouvement. Ces formules montrent qu'à l'équateur, les inégalités annuelles sont beaucoup moindres que partout ailleurs; ce qui fournit l'explication d'un fait observé par M. Boussingault dans son voyage aux Cordillières, et sur lequel il s'est appuyé pour déterminer avec une grande facilité, les températures climatériques des lieux qu'il a parcourus. Les mêmes formules s'accordent aussi, d'une manière remarquable, avec les températures que M. Arago a observées à Paris, pendant plusieurs années, et à des profondeurs qui varient de deux à huit mètres.

Observations de M. Berzélius sur un Mémoire de M. Guérin.

Le travail de M. Guérin sur la gomme, dont il a été question dans le dernier journal annuel, vient d'être publié avec tous ses détails ; la science n'y a que très peu gagné. Comme base de son exposé, il admet qu'on ne peut appeler gomme que les corps qui donnent avec de l'acide nitrique, de l'acide mucique (*Schleimsauere*), et que les corps analogues à la gomme, auxquels cette propriété manque, ne peuvent point être envisagés comme tels, que le sucre de lait qui donne de l'acide mucique, n'est également pas une gomme, parce qu'il est cristallisable et qu'il provient du règne animal.

On voit donc que tout son travail repose sur un principe purement artificiel.

Dans le dernier journal annuel, j'avançai que j'avais trouvé dans les 3 différens gommifères, 3 espèces principales de gommes, dissemblables les unes des autres : l'arabine qui forme la majeure partie de la gomme arabique, la bassorine qui entre essentiellement dans la gomme adraganthe, et la cérasine qui se trouve dans la gomme du genre *prunus*.

La description de l'arabine cadre complétement avec ce que nous savons depuis long-temps de la gomme arabique. M. Guérin n'y a découvert aucune nouvelle propriété, ajouté aucun nouveau caractère, si l'on en excepte l'essai qu'il a à moitié achevé et qui est resté sans aucun

résultat favorable ni défavorable, de transformer la gomme en sucre.

De 100 parties d'arabine et 400 parties d'acide nitrique à 1.40 on obtient 16,88 d'acide mucique et un peu d'acide oxalique; comme, d'après M. Guérin, la gomme arabique se compose de 79,4 d'arabine, 3 de cendres et 17,6 d'eau, on peut considérer cette gomme comme le prototype de l'arabine. D'après l'analyse dont les particularités ne sont pas développées, et qui n'a pas été vérifiée par la combinaison de la gomme avec des bases inorganiques, l'arabine se compose de 43,81 charbon, 6,20 hydrogène et 49,85 oxigène $C^6 H^{10} O^5$. A la vérité ces nombres ne s'écartent que fort peu de ceux que j'ai trouvés, mais cependant cette différence est essentielle, car j'ai déterminé la capacité de saturation de la gomme, et j'ai trouvé que c'était un peu plus que $\frac{1}{11}$ de l'oxigène que M. Guérin a trouvé y être contenu, ce qui prouve que 1 atome de gomme ne peut pas contenir 5 ou 10 atomes d'oxigène.

Le résultat de M. Guérin est tout-à-fait le même que celui que j'ai trouvé pour le sucre de cannes, séparé de l'eau qui y est chimiquement combinée. Mon analyse de la gomme fut faite aussi bien sur la gomme libre que sur de la gomme précipitée par l'acétate de plomb et desséchée dans le vide à 100 degrés : j'obtins 1 pour cent d'oxigène, et 1 pour cent de charbon de moins. M. Guérin paraît s'attribuer le mérite d'avoir mieux desséché la gomme que d'autres. Il donne comme quantité d'eau contenue dans la gomme 17,6, je la trouvai égale à 17, donc il ne peut pas y avoir eu entre nous de grande différence provenant d'une meilleure dessication de sa part. Il admet 3 espèces d'arabine, la gomme arabique, la gomme sénégale qui

est tout aussi pure et renferme les mêmes élémens de composition et le suc de la graine de lin (*leinsaamen-schleim*). Le traitement de ce dernier montre de quelle manière ce travail a été exécuté. Le résidu de l'extraction par l'eau, de la graine de lin, fut desséché au bain-marie et brûlé avec de l'oxide de cuivre, et l'auteur communique le résultat lors même qu'il arriva qu'en le redissolvant il resta 30 pour cent d'une matière insoluble dans l'eau et contenant de l'azote. La dissolution fut faite de nouveau, évaporée à sec, et analysée en la brûlant. Cette substance se composait de $C^6 H^9 O^5$, contenait en outre 1 pour cent d'azote, et donna après la calcination 18 $\frac{1}{2}$ pour cent de cendres qui sont déduites, mais qui consistaient pour la majeure partie, en carbonate de potasse et en carbonate de chaux, sans qu'il paraisse être venu à l'esprit de M. Guérin que l'acide carbonique de ces sels n'était pas contenu dans la gomme, et que la base avait été combinée soit à la gomme, soit à un acide végétal. L'essai de M. Guérin est donc sans aucune valeur. Du reste la dernière gomme dissoute dans l'eau donnait 14 $\frac{1}{2}$ pour cent d'acide mucique.

La bassorine a son prototype dans la gomme de Bassora d'où on l'extrait, lorsqu'après avoir traité celle-ci par l'eau froide aussi long-temps que quelque chose se dissout, on la laisse égoutter et on la fait ensuite dessécher au bain marie; 100 parties de cette gomme donnent avec 1000 parties d'acide nitrique à 1,4, 22,61 parties d'acide mucique. Elle se compose de 37,28 charbon, 6,85 hydrogène et 55,87 d'oxigène $= C^{10} H^{22} O^{11}$. On a déduit une petite quantité de cendres, consistant en phosphate de chaux, alumine, silice, magnésie, et sesqui-

oxide de fer. La gomme de Bassora se compose de 61,31 bassorine, 11,20 arabine, 5,6 cendres, 21,89 eau. L'arabine qu'elle contient fut analysée à part, par M. Guérin, et elle lui donna le même résultat que précédemment, quoiqu'elle fût rendue impure par un alcali et des sels solubles, qui ne donnaient pas moins de 6 $\frac{1}{2}$ pour cent de cendres! La gomme adraganthe contient 33,10 de bassorine amidonée, 53,3 arabine, 11,10 eau, 2,5 cendres. Si on regarde au microscope, de la gomme adraganthe gonflée, on y voit de petits grains dont quelques uns sont sphériques, ceux-ci sont de l'amidon et deviennent bleus avec l'iode; d'autres sont alongés et ne deviennent pas bleus, ils paraissent être la bassorine. Aucune de ces particules ne se dissout dans l'eau bouillante. La partie de la gomme adraganthe qu'on a appelée bassorine, donne avec l'acide nitrique 22,53 pour cent d'acide mucique. Elle consistait d'après l'analyse en $C^9 H^{12} O^{11}$; elle était bleuie par l'iode et retenait une quantité indéterminée d'amidon, mais fut néanmoins analysée en cet état. La partie qui est nommée arabine donna exactement la formule $C^6 H^{10} O^5$, quoiqu'elle laissât 11 $\frac{1}{2}$ pour cent de cendres composées de carbonates alcalins et de carbonates terreux.

La *cérasine* est, comme on l'a dit, renfermée dans les gommes qui proviennent du genre *prunus*, et on l'en extrait comme on extrait la bassorine de la gomme de Bassora; elle ressemble à la bassorine dans la plupart de ses réactions, mais s'en distingue à trois égards :

1° En ce qu'elle est à la vérité insoluble dans l'eau froide, mais qu'après avoir long-temps été agitée, elle

se dissout en se transformant en arabine, ce que d'après l'expérience de M. Guérin, la bassorine ne fait pas.

2° En ce qu'avec quatre fois son poids d'acide nitrique elle ne donne que 14 ½ pour cent d'acide mucique.

Et 3° en ce qu'elle a absolument la même composition que l'arabine. M. Guérin croit même que dans l'origine, l'arabine était de la cérasine qui dans les pays chauds où l'on recueille la gomme arabique, est transformée par la chaleur du soleil, en arabine.

La gomme de cerisier se compose de 34,90 cérasine, 52,10 arabine, 12,00 eau, 1,00 cendres. L'auteur a étudié encore les gommes qui proviennent des abricotiers, pruniers, pêchers et amandiers, sans séparer l'une de l'autre la cérasine et l'arabine, mais néanmoins par la calcination, il a obtenu la formule $C^6 H^{10} O^5$ pour toutes.

(Article traduit du *Iahres Bericht*, *etc.*, communiqué par M. Payen.)

Analyse du Spodumène de l'Arriège et de la Wichtyne;

PAR M. AUG. LAURENT.

A l'appui du mémoire précédent (1) je donne l'analyse de deux nouveaux silicates qui m'ont été remis par M. Al. Brongniart. L'un est identique avec le spodumène, l'autre me paraît être une espèce nouvelle.

(1) Cahier d'avril de ces *Annales*, p 427.

Spodumène de l'Arriège.

Ce minéral se rencontre dans une roche de l'espèce des pegmatites, qui fait partie du lit de l'Arriège. Il est gris-blond et disséminé dans une masse feldspathique plus blanche. Dans quelques échantillons il y entre pour $\frac{1}{4}$ ou $\frac{1}{5}$ de la masse totale.

Il possède deux clivages faciles, dont l'un est fibreux ondulé, et dont l'autre porte les indices du clivage précédent.

Sa pesanteur spécifique est de 2,638 ; il raie le verre ; il est difficilement fusible en émail blanc ; il est insoluble dans les acides.

L'analyse faite par l'acide hydrofluorique, et pour vérification, par le carbonate de soude, m'a donné les résultats suivans :

			Oxigène.						
Silice........	62,6	renfermant	34,5	::	44	::			11
Alumine.....	24,6		11,5	:	16	:			4
Oxide de fer..	0,1		»		»				»
Soude........	8,9		2,2	:	3	}	:		1
Chaux.......	3,0		0,8	:	1	}			
Magnésie.....	0,2		0,1						
Perte........	0.6								
	100,0								

Le premier rapport conduit à la formule $16\,S^2\,Al + 3\,Si^3\,Na + Si^3\,Ca$; ou mieux, le second, à celle-ci :

$$4\,Si^2\,Al + Si^3\,(Ca\,Na\,Mg).$$

Ce minéral a la même composition que le spodumène dont M. Berzélius a donné l'analyse suivante :

Silice	63,70
Alumine	23,95
Soude	8,11
Potasse	1,20
Chaux	2,05
Magnésie	0,65
Oxide de fer	0,50
	100,16

M. Berzélius admet pour formule

$$3 Si^2 Al + Si^3 (Na, Ka, Ca, Mg).$$

En comparant les analyses du triphane et du spodumène données par MM. Arfvedson, Stromeyer, Berzélius, avec la mienne, on a les rapports suivans pour l'oxigène :

	Triphane.		Spodumène.	
	Arfvedson.	Stromeyer.	Berzélius.	Laurent.
Si	110	110	110	110
Al	38	43	37	38
(K, Na, L, Ca, Mg)	17	10	10	10

Ces rapports s'accordent avec la formule que j'ai donnée, et qu'on peut généraliser ainsi :

$$4 Si^2 R + Si^3 r.$$

Deux espèces s'y rattachent :

Le triphane... $= 4 Si^2 Al + Si\ L$
Le spodumène. $= 4 Si^2 Al + Si^3 (Na, K, Ca, Mg)$

Wichtyne.

Ce minéral vient de Wichty en Finlande. M. Rivergie, qui l'a rapporté en 1833, l'avait reçu de M. Nordens-

kiold sans autre indication. Il est noir. La cassure est terne et faiblement conchoïde. Il possède deux clivages très distincts, qu'on n'obtient qu'avec difficulté, et qui conduisent à un prisme rhomboïdal presque rectangulaire. Il raie le verre, il est fusible en émail noir. Avec le borax il donne une perle d'un vert-bouteille. Il est attirable au barreau aimanté. Sa densité est de 3,03. Il ne donne pas d'eau par la calcination, et il est inattaquable par les acides.

Ce minéral renferme du protoxide et du peroxide de fer. Il n'existe aucun moyen pour déterminer l'état d'oxidation de ce métal dans un silicate inattaquable par les acides, si ce n'est par l'augmentation de poids que donne l'analyse ; mais on sait combien une faible erreur peut influer sur la détermination du rapport des deux oxides. A l'aide de l'acide hydrofluorique j'ai séparé le protoxide du peroxide de la manière suivante. Le silicate a été dissout dans le creuset de platine par l'acide hydrofluorique. Celui-ci a été préparé avec du fluorure de calcium bien cristallisé, transparent et ne présentant pas la plus légère trace de sulfures métalliques. On a eu soin pendant l'attaque de laisser le couvercle sur le creuset de platine ; le dégagement d'acide hydrofluorique et de fluorure de silicium empêchait d'ailleurs l'accès de l'air. La dissolution achevée, on y a versé de l'eau et de l'ammoniaque jusqu'à neutralisation de la liqueur, afin de pouvoir verser les fluorures dans un flacon en verre susceptible d'être fermé à l'émeri, sans risquer de l'attaquer. Ce flacon renfermait de l'eau bouillie, légèrement acidulée et de l'acide carbonique ; on y a versé ensuite goutte à goutte du carbonate d'ammoniaque qui a précipité le peroxide de fer, l'alumine

et le florure de calcium. On a bouché le flacon, et après avoir laissé déposer le précipité, on a décanté la liqueur limpide à l'aide d'un siphon, pendant qu'un tube amenait dans le flacon de l'acide carbonique. On a rempli de nouveau le vase avec de l'eau bouillie, décanté une seconde fois ; enfin on a jeté le précipité sur un filtre, on l'a lavé et séché. Le précipité a ensuite été fondu avec de la potasse qui s'est emparée de l'alumine et de l'acide hydrofluorique; le résidu dissout dans l'acide hydrochlorique a été traité par l'ammoniaque qui a séparé le peroxide de fer de la chaux.

Cette opération n'a servi qu'à doser le peroxide de fer et la soude. On a fait une autre analyse par le carbonate de soude; on a obtenu les résultats suivans :

		Oxigène.	
Silice............	56,3	29,2	:: 4
Alumine.........	13,3	6,2	: 1
Peroxide de fer ...	4,0	1,2	
Protoxide de fer...	13,0	2,9	: 1
Chaux...........	6,0	1,8	
Magnésie.........	3,0	1,1	
Soude...........	3,5	1,0	
Perte............	0.9		
	100,0		

Cette analyse conduit à une formule très simple :

$Si^4\,R\,r$ ou $Si^2\,(Al,\,Fe) + Si^2\,(Na,\,Ca,\,Mg,\,fe\,F)$,

c'est-à-dire un bisilicate d'alumine et de peroxide de fer combiné avec un bisilicate de soude, de chaux, de magnésie et de protoxide de fer.

JOURS.	9 heures du matin. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Midi. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	3 heures du soir. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	9 heures du soir. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Thermomètre. maxim.	minim.	ETAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
1	747,73	+12,9	46	747,44	+15,9	40	747,07	+16,6	20	747,90	+12,4	40	+16,6	+ 7,2	Nuageux.	E. S. E
2	748,40	+14,1	50	748,07	+16,8	50	747,50	+17,2	43	748,00	+11,8	60	+17,2	+ 8,0	Nuageux.	S.
3	750,60	+12,4	60	750,73	+16,4	45	750,77	+16,0	45	752,54	+12,0	58	+16,4	+ 9,1	Quelques éclaircies.	N. E.
4	754,04	+11,2	50	753,84	+14,2	45	753,62	+15,4	35	756,02	+11,2	48	+15,4	+ 6,4	Nuageux.	N. O.
5	759,10	+11,6	53	759,17	+14,0	48	758,97	+15,7	40	759,82	+11,4	54	+16,7	+ 7,2	Nuageux.	E.
6	757,66	+13,7	73	[illegible]	+11,1	70	755,02	+11,8	88	754,92	+12,0	90	+12,0	+ 8,2	Pluie fine	S.
7	756,95	+12,5	62	757,22	+13,2	51	757,52	+15,0	43	759,64	+10,6	70	+15,0	+10,6	Quelques éclaircies.	O.
8	761,02	+12,9	49	760,[illegible]	+15,8	50	759,67	+17,4	45	[illegible]	+12,4	65	+17,4	+ 7,8	Nuageux	[illegible] O.
9	758,50	+17,6	56	757,66	+18,0	40	756,49	+20,0	40	755,04	+14,9	58	+20,0	+13,2	Très-nuageux.	S. O.
10	756,00	+16,3	50	755,70	+17,8	49	755,05	+18,0	45	756,44	+12,0	50	+18,0	+11,4	Nuageux.	O. S. O.
11	758,57	+14,5	51	758,42	+16,4	54	757,72	+18,4	56	75[illegible],54	+14,2	58	+18,4	+10,4	Couvert par intervalle	O.
12	755,72	+12,6	95	754,50	+14,2	95	[illegible]	+12,4	94	752,36	+10,8	96	+14,2	+10,8	Pluie continuelle.	O. fort.
13	759,80	+15,4	64	750,75	+16,4	55	[illegible]	+16,4	51	748,27	+13,6	95	+16,4	+13,6	Nuageux.	O.
14	747,52	+14,6	62	748,25	+15,2	65	748,30	+16,8	48	749,34	+11,4	75	+16,8	+11,4	Nuageux	O. fort
15	751,95	+15,0	40	751,17	+17,4	45	[illegible]	+17,6	[illegible]	750,08	+13,6	65	+17,6	+12,0	Très-nuageux.	O. S. O.
16	752,80	+15,0	40	753,87	+19,9	40	[illegible]	+17,8	40	756,92	+13,6	62	+17,8	+11,0	Très-nuageux.	O. S. O.
17	757,96	+16,6	34	757,50	+19,4	35	755,90	+20,6	34	755,46	+16,6	44	+20,6	+ 7,7	Nuageux.	[illegible]
18	753,38	+15,4	60	752,94	+19,7	52	[illegible]	+20,5	49	752,72	+16,0	67	+20,5	+11,9	Nuageux.	S. O.
19	751,85	+18,4	48	751,13	+21,4	39	750,26	+22,2	32	751,02	+18,2	50	+22,2	+15,4	Quelques éclaircies.	S. O.
20	753,57	+18,2	60	754,20	+21,2	49	754,34	+20,0	50	756,80	+16,8	68	+21,2	+14,0	Couvert.	O.
21	759,33	+14,8	51	758,62	+19,6	53	758,36	+20,4	46	759,75	+12,6	89	+20,4	+11,8	Nuageux.	N.
22	760,45	+12,0	57	759,92	+15,2	50	759,60	+17,6	37	760,05	+13,8	54	+17,6	+ 9,5	Très nuageux.	N. O.
23	759,14	+13,8	91	758,90	+17,4	54	758,72	+19,0	40	760,58	+13,8	67	+19,0	+11,3	Très nuageux.	N. O.
24	761,70	+16,3	37	761,32	+18,4	41	760,50	+20,4	40	759,90	+16,0	70	+20,4	+12,2	Légers nuages.	O. N. O.
25	757,20	+17,9	65	755,97	+17,9	48	754,22	+18,6	62	753,20	+12,0	90	+18,6	+12,0	Couvert.	S. O
26	750,09	+13,0	65	757,80	+15,8	58	746,12	+15,7	68	744,17	+14,8	74	+15,8	+10,0	Pluie fine	S. S. O fort
27	751,20	+14,9	38	751,16	+16,6	36	751,40	+17,6	30	752,06	+11,8	48	+17,6	+10,0	Très nuageux.	O. S. O.
28	753,[illegible]7	+14,9	60	753,27	+17,2	38	752,78	+15,6	65	752,34	+13,2	90	+17,2	+ 8,8	Très nuageux.	E.
29	751,20	+12,0	91	751,90	+11,2	88	751,76	+11,2	87	751,77	+11,6	72	+12,0	+11,0	Couvert.	N. fort.
30	753,12	+ 8,4	60	753,38	+11,2	50	753,46	+12,8	44	755,11	+ 9,8	58	+12,8	+ 7,2	Couvert.	N. fort.
31	756,10	+11,0	60	756,19	+12,7	50	755,78	+14,6	40	756,51	+12,0	49	+14,6	+ 8,5	Couvert.	N.
1	755,00	+13,2	55	754,64	+15,3	53	754,17	+16,3	44	751,07	+12,4	59	+16,4	+ 8,9	Moyennes du 1 au 10	Pluie en cent.
2	753,24	+15,6	55	753,23	+17,8	53	752,86	+17,3	49	753,24	+14,5	68	+19,6	+11,9	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 4,955
3	755,75	+15,5	61	755,31	+15,7	51	754,80	+16,7	51	755,04	+12,9	68	+16,9	+10,2	Moyennes du 21 au 31	Terrasse 4,8[illegible]
	754,70	+14,1	57	754,42	+16,3	52	753,97	+17,1	48	75[illegible],[illegible]7	+13,2	65	+17,3	+10,3	Moyennes du mois. + 13,8	

Premier Mémoire sur la Chaleur animale;

PAR MM. BECQUEREL ET BRESCHET.

CHAP. Ier. — *Considérations générales.*

Les rapports qui peuvent exister entre les forces électriques et celles qui président aux diverses fonctions organiques des animaux et des végétaux, ont déjà été l'objet de recherches de l'un de nous, qui ne s'est pas dissimulé que cette question était une des plus complexes que la physique générale pût se proposer de résoudre. Les forces vitales sont-elles d'une nature électrique ou chimique? l'organisme n'a-t-il pas son mode d'action particulier? c'est ce que nous ignorons. Jusqu'ici le fluide électrique n'a été employé que comme puissance excitante, produisant des contractions, ou bien comme agent chimique modifiant d'une manière quelconque les actions vitales. Dans le premier cas, on a reconnu qu'il agissait comme le frottement, les acides et autres agens; et, dans le second, qu'il luttait avec avantage ou désavantage contre les forces vitales, selon que son action tendait à favoriser ou à contrarier les sécrétions ou autres produits.

Les tentatives que l'un de nous a déjà faites pour tâcher d'entrevoir l'influence chimique de l'électricité sur la germination des graines et le développement de la jeune plante, ont montré toutes les difficultés que présentent des recherches de ce genre, sur les phénomènes

de la vie. C'est ce motif qui nous a engagés à suivre une autre direction ; nous avons pensé qu'il valait mieux s'attacher aux effets de chaleur, comme nous l'avons déjà fait, quand nous avons commencé à étudier le rôle que joue l'électricité à l'égard des parties constituantes des corps inorganiques qu'elle traverse. Les rapports qui existent entre l'électricité et la chaleur, sont tels, que l'on doit toujours en agir ainsi dans quelque branche que ce soit des sciences physico-chimiques, toutes les fois que l'on voudra découvrir l'influence que peut exercer le fluide électrique sur les phénomènes, soit qu'on le considère comme cause ou comme effet. Cette vérité, qui est maintenant bien établie, savoir, que lorsque l'électricité, en se propageant dans les corps, rencontre des obstacles capables de ralentir sa marche, là où sont ces obstacles, il y a production de chaleur, et réciproquement que, lorsque la chaleur se propage, si elle rencontre un obstacle qui s'oppose à sa libre circulation, il y a séparation des deux électricités précisément à l'endroit où sa propagation a été modifiée ; cette vérité, dis-je, justifie la marche que nous venons d'indiquer ; car si la chaleur est le résultat de la réunion des deux électricités, dans certaines circonstances, en étudiant ces circonstances on peut en tirer des conséquences qui jetteront quelque jour sur les phénomènes électro-organiques.

Les expériences qui ont été faites jusqu'ici sur la chaleur des animaux et sur celle des végétaux, sont peu nombreuses et surtout peu concluantes. Les moyens employés ne permettaient pas de réunir un grand nombre d'observations ; en effet, le thermomètre, seul instru-

ment dont on pouvait disposer, n'était introduit directement que dans quelques parties animales. Voulait-on pénétrer dans l'intérieur des organes, on était forcé de les inciser et par conséquent de les altérer; dès lors, le trouble qui en résultait produisait des effets calorifiques qu'il était impossible de distinguer de ceux qui étaient propres à la vitalité. D'un autre côté, le thermomètre, quelque petit que soit son réservoir, a l'inconvénient de présenter une masse qui absorbe une assez grande quantité de chaleur pour se mettre en équilibre de température avec les parties adjacentes; si ces mêmes parties ne peuvent recouvrer immédiatement la chaleur qu'elles ont perdue, il en résulte nécessairement un abaissement de température. Le thermomètre ne peut non plus accuser des changemens brusques de température, puisqu'il lui faut plusieurs minutes pour se mettre en équilibre de température avec les milieux ambians. Si l'on place, par exemple, un thermomètre dans la bouche, il s'écoule trois ou quatre minutes avant qu'il ait pris sa température. Or, si pendant ce temps il se produit des phénomènes thermo-physiologiques de peu de durée, il est impossible de les reconnaître.

Nous ferons encore remarquer, que lors même qu'on pourrait introduire le thermomètre à l'aide d'incisions dans certaines régions, il serait impossible d'opérer sur les organes essentiels à la vie des animaux, tels que le cœur, les poumons, le foie, le cerveau; et c'est cependant là que le physiologiste a le plus d'intérêt de savoir comment la température y est modifiée par le mouvement, le développement des passions, l'application de certains agens, etc.

En outre, il est important, pour la physiologie et l'art de guérir, de résoudre toutes les questions relatives à la chaleur animale ; de déterminer, par exemple, la différence qui existe entre la température d'un organe à l'état normal, et celle du même organe à l'état pathologique, et les moyens à employer pour faire disparaître cette différence.

Pour explorer la chaleur animale de manière à atteindre le but que nous venons d'indiquer, on ne peut qu'introduire une aiguille ou sonde métallique plus ou moins déliée, semblable à celle dont on se sert pour l'acupuncture ; car il n'existe aucun autre moyen de traverser impunément la plupart des organes des animaux. Il est facile, en outre, de disposer cette aiguille de manière à obtenir des effets thermo-électriques, qui donnent immédiatement et avec une grande exactitude la température du milieu où se trouve la pointe ; il suffit de composer cette aiguille de deux autres en métal, dont deux des bouts sont soudés en quelques points seulement, et les deux autres mis en communication chacun avec l'une des extrémités du fil, d'un excellent multiplicateur thermo-électrique. Les plus faibles changemens de température aux points de jonction, donnent naissance à un courant électrique qui, en réagissant sur l'aiguille aimantée, la fait dévier d'un certain nombre de degrés. L'angle de déviation fait connaître la température de la pointe de l'aiguille et par suite celle du milieu ambiant.

De semblables recherches exigeaient le concours d'un anatomiste qui pût introduire avec art des aiguilles dans les parties animales ; aussi les expériences dont nous allons avoir l'honneur de vous présenter les résultats,

doivent-elles être considérées comme faites en commun. Nous croyons convenable cependant de décrire d'abord les appareils et les méthodes expérimentales dont nous avons fait usage ; cette première partie du Mémoire est purement physique.

Chap. II. — *De l'emploi des effets thermo-électriques pour mesurer les températures.*

En général, un appareil destiné à mesurer la température de divers milieux, doit être construit de telle sorte, que la partie qui plonge dedans ne doit pas céder ou du moins doit céder difficilement au reste de l'appareil la chaleur dont elle s'empare ; si cette condition n'est pas remplie, on doit toujours craindre d'avoir une température plus basse que la véritable.

Avec le thermomètre ordinaire, on n'a pas à craindre des effets de ce genre, puisque le verre étant mauvais conducteur, la déperdition par la tige est très faible.

Quand on se sert de pyromètres métalliques, les résultats ne sont pas toujours certains. En effet, supposons une barre de métal, dont l'un des bouts plonge dans le foyer de chaleur, et dont l'autre soit en relation avec l'appareil destiné à indiquer la dilatation du métal ; dès l'instant que le bout immergé commence à s'échauffer, il communique aux parties adjacentes et par suite à l'air, une portion de la chaleur enlevée ; si les dimensions de la barre sont telles, que la quantité ainsi absorbée ne puisse être remplacée immédiatement par le foyer, il en résulte que le pyromètre ne donne qu'une indication inexacte. On voit donc que les dimensions de la barre de

métal doivent être proportionnées aux quantités de chaleur fournies à chaque instant. On doit avoir égard à de semblables considérations avec les aiguilles de métal destinées à déterminer la température animale. En leur donnant le plus petit diamètre possible, on écarte cette cause d'erreur.

Entrons dans quelques détails sur la construction et l'emploi des appareils dont nous allons faire usage.

Un excellent multiplicateur thermo-électrique, des aiguilles et des sondes formées de deux métaux différens, soudés en quelques points seulement, sont les instrumens indispensables. Le multiplicateur doit avoir une sensibilité suffisante, pour qu'en réunissant les deux bouts du fil qui forme son circuit avec un fil de fer soudé bout à bout, une différence de $\frac{1}{10}$ de degré de température centigrade entre les deux soudures, fasse dévier l'aiguille aimantée d'un degré.

Les appareils construits par M. Gourjon, remplissent parfaitement cette condition, car il est impossible de leur donner plus de sensibilité et de précision.

Les aiguilles sont de deux espèces; celles dont la construction est la plus simple, sont composées de deux autres aiguilles, l'une de platine ou de cuivre, et l'autre d'acier, soudées par un de leurs bouts dans le sens de leur longueur, comme l'indique la figure (1); chacune d'elles a un demi-millimètre de diamètre environ, et un décimètre de longueur au moins. On introduit une de ces aiguilles dans la partie du corps dont on veut déterminer la température, en ayant l'attention de placer la soudure au milieu même; puis l'on met en communication les deux bouts libres avec les extrémités du fil du

multiplicateur. Les points de jonction, platine et cuivre, acier et cuivre, si l'on opère avec l'aiguille platine et acier, ou bien les points de jonction acier et cuivre, si l'on prend l'aiguille acier et cuivre, sont mis dans de la glace fondante pour que leur température reste constante; l'aiguille aimantée est déviée en raison de la différence de température qui existe entre celle de la partie explorée et zéro. Or, le courant agissant avec d'autant plus de force, que l'angle d'écart est moins grand, et l'expérience ayant prouvé que c'est entre zéro et 25° environ que l'on obtient le maximum d'effet; on tourne la boîte du multiplicateur jusqu'à ce que l'aiguille soit déviée de 20° à 25° avant de commencer les expériences, et l'on dirige le courant de manière que l'aiguille rétrograde vers zéro et ne dépasse pas 25° à 30° de l'autre côté. Dans le cas où elle dépasserait cette limite, on ferait passer le courant dans un fil métallique suffisamment long pour diminuer son intensité de manière à obtenir une déviation qui ne dépassât pas la limite assignée. Si l'on ne prenait pas ces précautions, il serait impossible d'observer de faibles différences dans l'intensité du courant, attendu que plus la déviation est considérable, plus le courant agit obliquement sur l'aiguille, et moins cette déviation augmente par l'effet d'un accroissement d'intensité.

Aussitôt que l'aiguille aimantée est dans une position fixe d'équilibre, on retire la sonde de la partie explorée, et l'on plonge la soudure correspondante dans un bain d'eau, dont on élève la température jusqu'à ce qu'on ait une déviation plus grande de quelques degrés que celle qui a été précédemment obtenue. On laisse refroidir l'eau

lentement, et on détermine avec un excellent thermomètre la température exacte correspondante à cette déviation, laquelle est précisément celle du milieu où se trouvait primitivement la soudure, puisqu'elle produit le même effet thermo-électrique.

Nous préférons déterminer la température par abaissement plutôt que par élévation, attendu que, lorsque le refroidissement est lent, on est plus certain que la soudure et le thermomètre ont sensiblement la même température à l'instant où l'on observe.

Pour éviter que le refroidissement dans l'air des parties non immergées de l'aiguille ne donne des résultats au dessous de leurs véritables valeurs, on passe les bouts libres dans des enveloppes de laine ayant la forme de gaine, comme l'indique la figure (2); cette précaution n'est pas toujours suffisante, surtout quand la température de l'air est au dessous de 10°; dans ce cas, le refroidissement se fait sentir sensiblement : de là la nécessité d'opérer autant que possible dans un milieu où la température est au moins de 15°.

L'aiguille devant être détachée souvent du fil du multiplicateur, on doit adopter un mode de jonction qui permette d'effectuer facilement leur réunion et leur séparation. L'expédient suivant est celui qui nous a paru le plus simple : on contourne les deux bouts du fil du multiplicateur en spirales *a* et *b*, figure (3), dont l'ouverture est assez petite pour que les extrémités de l'aiguille puissent y être retenues avec force après l'insertion. On nettoie souvent l'intérieur des spirales en y passant un petit morceau de bois effilé, et l'on frotte de temps à autre les deux bouts de l'aiguille avec du papier

préparé à l'émeri, pour enlever les corps étrangers qui pourraient adhérer à la surface.

La méthode expérimentale que nous venons de donner, est à la vérité très simple, mais elle exige l'emploi de la glace, ce qui ne permet pas d'opérer dans une foule de localités ; de plus elle donne les résultats à un demi-degré près, appréciation qui n'est pas suffisante dans une foule de cas, comme nous le verrons plus loin. Ce défaut de sensibilité tient à la trop grande différence entre les températures de deux soudures ; à la vérité, on peut la rendre très faible, opérant avec deux aiguilles semblables, réunie par un fil de fer, figure (3), et plaçant les deux soudures dans deux parties différentes du corps animal, dont on connaît la température de l'une d'elles ; mais les effets électro-chimiques qui en résultent troublent tellement les résultats, que les personnes qui ne sont pas habituées à les distinguer des effets thermo-électriques, peuvent être induites en erreur. On peut, à la vérité, recouvrir la surface des aiguilles de plusieurs couches de vernis à la gomme laque ; mais le frottement qu'elles éprouvent pendant leur introduction suffit pour l'enlever promptement, de sorte que l'on retombe dans le premier inconvénient.

On évite les effets électro-chimiques en maintenant une des soudures dans la bouche d'une personne, tandis que l'autre est portée successivement dans les milieux que l'on veut explorer ; la personne qui se prête à cette manœuvre doit s'habituer à respirer par le nez pour ne pas introduire de l'air froid dans la bouche, et s'attacher à ne pas changer de place la soudure. Ces deux précau-

tions sont indispensables à prendre, si l'on veut avoir une température sensiblement constante. La température de la bouche éprouvant des variations presque continuelles, il est indispensable de la déterminer de temps à autre avec un excellent thermomètre indiquant des cinquièmes de degré.

On doit avoir l'attention de ne jamais diminuer la longueur des fils, afin que des déviations égales correspondent toujours à des courans égaux en intensité. La forme des aiguilles de la première espèce exige que l'on perfore de part en part les parties animales, afin de rendre libres les deux bouts, qui doivent être mis en communication avec le multiplicateur ; mais il est des cas où cette perforation n'est pas possible, lorsqu'il s'agit, par exemple, de déterminer la température de l'œsophage, de l'estomac, du tube intestinal ; il faut alors avoir recours à un autre système d'aiguilles qui ont la forme des sondes, dont on fait usage en chirurgie, et dont on prendra facilement une idée en jetant les yeux sur la figure (4) ; chaque aiguille ou sonde est formée de deux parties longitudinales, l'une en platine ou en cuivre, et l'autre en acier, terminées l'une et l'autre en pointe et soudées sur une étendue d'une ligne seulement, à la pointe même ; tous les autres points sont séparés par une membrane isolante et résistante, telle que celle qui recouvre le dos d'une plume ; cette membrane adhère aux métaux à l'aide d'un mastic élastique que l'on remplace de temps à autre quand il commence à se détacher ; les deux extrémités libres de cette aiguille sont mises en communication, comme à l'ordinaire, avec le multiplicateur et les expériences se font comme il a été

dit ci-dessus ; la forme de la sonde varie suivant l'usage auquel on la destine, c'est-à-dire suivant la cavité ou la partie dans laquelle elle doit être introduite ; les figures 5 et 6 représentent des sondes droite et courbe. On a toujours à craindre, avec ces sondes, que la membrane ne se déchire quelque part, et que les deux fractions de l'aiguille communiquent en d'autres points qu'à la soudure. Pour s'assurer s'il y a ou non des contacts partiels, on plonge la pointe de l'aiguille dans une masse d'eau, dont toutes les parties ont sensiblement la même température. On observe alors la déviation de l'aiguille aimantée, puis l'on continue à enfoncer l'aiguille dans le liquide de plusieurs centimètres, et si la déviation ne change pas, on est assuré que les deux métaux ne se touchent qu'à leur extrémité ; s'il en était autrement, la déviation changerait.

Toutes les fois que l'on opère avec différentes aiguilles, il faut s'assurer préalablement qu'elles ont toutes été construites avec des métaux, provenant du même morceau ; car la moindre hétérogénéité modifie les effets thermo-électriques. Nous ferons observer aussi qu'on ne saurait trop prendre de précautions pour étudier la marche du multiplicateur lorsqu'il a une grande sensibilité ; on court le risque, sans cela, d'attribuer à des causes particulières des effets qui dépendent de causes locales ; par exemple, quand l'aiguille garde parfaitement le zéro, on est en droit d'admettre que tout est symétrique de chaque côté, et cependant il n'en est pas toujours ainsi ; on observe quelquefois que l'aiguille se porte plus loin d'un côté que de l'autre, par l'action du même courant, selon qu'il chemine dans un sens ou dans

un autre; cet effet tient à ce que le système des deux aiguilles est tellement astatique qu'il obéit à des influences magnétiques même éloignées, en vertu dequelles il tend à se diriger plus facilement d'un côté que de l'autre, selon que ces influences s'exercent par attraction ou par répulsion ; on doit mettre à profit cette circonstance pour diriger convenablement le courant.

Nous ajouterons encore que, lorsque l'aiguille étant déviée d'un certain nombre de degrés, on veut étudier de faibles changemens dans la température, et par suite dans les effets thermo-électriques ; il faut diriger le courant de manière à ramener l'aiguille vers zéro, par la raison qu'il agit avec d'autant plus de force, que sa direction est moins oblique par rapport à celle de l'aiguille.

La température de la bouche peut servir, faute de mieux, de terme de comparaison ; mais l'on a toujours à craindre des variations assez fréquentes qui dépendent de la manière dont la soudure est placée : aussi doit-on rejeter ce moyen toutes les fois que l'on se livre à des recherches délicates. Cependant il y a un moyen de vérification que nous ne devons pas omettre de rapporter.

On opère d'une manière inverse, c'est-à-dire que l'on place la soudure de la seconde aiguille, et celle qui se trouve être en contact avec la bouche, dans la partie dont on cherche la température. Si les résultats sont les mêmes, on est alors certain de leur exactitude ; dans le cas contraire, on cherche d'où peut provenir la différence, et l'on continue à expérimenter jusqu'à ce que l'on soit parvenu à l'égalité absolue.

Après bien des tentatives, nous avons fini par adopter

l'appareil figure 7, qui a l'avantage de procurer une température fixe. On prend un petit tonneau AA en bois, revêtu intérieurement d'une feuille de plomb, muni d'un couvercle mobile, également en bois, percé au centre d'une ouverture circulaire, par laquelle on introduit un thermomètre, et d'une ouverture longitudinale, destinée à passer l'aiguille dont la soudure doit être maintenue à une température fixe que nous portons à 36° quand il s'agit des mammifères. Ce même couvercle est percé encore de plusieurs autres ouvertures circulaires, par lesquelles passent des tubes, dont nous indiquerons plus tard l'usage.

On commence par mettre de l'eau à 50° dans ce tonneau, qui, en s'échauffant, fait descendre la température au degré voulu. On place ensuite ce tonneau dans un autre BB, dont la hauteur est un peu plus grande, puis on y verse de l'eau chaude à 40°. Cette température a été trouvée suffisante, pour que le thermomètre du tonneau intérieur ne baisse pas sensiblement quand elle descend d'un degré; cette enveloppe extérieure est destinée à empêcher la déperdition de la chaleur dans le tonneau intérieur; maintenant il faut s'arranger pour que l'eau du tonneau extérieur conserve sensiblement la même température à un degré près; deux moyens peuvent être employés pour cela : le premier est de réchauffer de temps à autre le bain extérieur en y versant de l'eau plus chaude au moyen d'un tube *tt*; on enlève en même temps la même quantité d'eau que celle qui y a été introduite. Cette manœuvre, qui est assez pénible, peut être remplacée par l'emploi de l'appareil suivant, qui permet de régulariser l'entrée de l'eau chaude et la sor-

tie de l'eau dont la température est plus basse de 1 à 2 degrés.

On place sur un trépied TT, à peu de distance des deux tonneaux, un troisième vase *cç* en fer blanc ; de ce tonneau part un tuyau *tt* en cuivre, muni d'un robinet *rr*; ce tuyau descend jusqu'au fond du tonneau BB ; un autre robinet RR est adapté à la partie supérieure. Après avoir versé de l'eau à 38 ou 40 degrés dans le tonneau *cc*, on ouvre le robinet *rr* pour porter de l'eau chaude dans la partie inférieure de BB ; cette eau, en montant dans la partie supérieure du bain, le réchauffe dans toutes ses parties ; puis l'on ouvre le robinet RR pour donner écoulement à une quantité d'eau égale à celle qui entre. Avec un peu d'habitude, et en consultant souvent le thermomètre, on parvient à obtenir la température constante dont on a besoin dans le tonneau AA. Une des aiguilles *abc* est placée dans le tonneau AA, et l'autre *a'a'* dans un muscle quelconque; puis les bouts *a'a'* sont mis en communication avec le multiplicateur GG. Il s'agit d'abord de construire la table des températures ; supposons que la température de l'une des soudures soit maintenue à 36°, on plonge l'autre soudure dans un vase d'eau dont on fait varier la température depuis 30°, par exemple, jusqu'à 45°, si l'on veut expérimenter sur tous les mammifères ; on note, dans chaque cas, la déviation correspondante. L'ensemble de ces observations suffit pour donner sur-le-champ la température correspondante à une déviation donnée.

Nous possédons maintenant les moyens nécessaires pour explorer la chaleur dans toutes les parties animales.

Chap. III. — *De la chaleur animale.*

Nous avons déjà dit que la sonde, introduite dans une partie quelconque du corps, n'accusait la température propre à cette partie, qu'autant que la déperdition de la chaleur, le long de la sonde, était réparée immédiatement; condition qui était remplie toutes les fois qu'elle était d'un petit diamètre; mais il est nécessaire encore d'examiner jusqu'à quel point l'introduction d'un corps étranger dans un muscle, un tissu ou un organe quelconque, peut modifier sa température en y excitant une inflammation passagère.

Nous ferons d'abord remarquer que si une partie de la chaleur, accusée par les effets thermo-électriques, provenait de l'irritation produite par l'introduction de l'aiguille, cette chaleur devrait être d'autant plus forte que l'aiguille serait plus grosse. Les expériences suivantes montrent qu'il n'en est pas ainsi.

Les deux soudures de deux aiguilles, fer et cuivre, d'un demi-millimètre de diamètre, ayant été placées, l'une dans la bouche d'un jeune homme de vingt ans, l'autre dans le muscle biceps brachial d'un autre jeune homme, on obtint une déviation de 8 degrés en faveur du muscle biceps, ce qui annonçait une différence de 0°,8 de température centigr. entre la température du muscle et celle de la bouche, attendu qu'un degré de déviation correspondait à un dixième de degré de température centigrade. Le résultat fut encore le même en opérant avec deux autres aiguilles d'un millimètre de diamètre, et avec des aiguilles plus grosses encore, la déviation ne

varia pas pendant dix minutes. Nous voyons par là que la présence des aiguilles dans les muscles et autres parties du corps ne paraît pas modifier sensiblement leur température ; il est facile de concevoir ce fait. Les aiguilles, lors de leur introduction, écartent seulement les parties et n'y produisent par conséquent aucun désordre capable de troubler leur arrangement organique et de modifier leur température.

Passons aux expériences ; les méthodes expérimentales étant connues, nous nous bornerons à rapporter les résultats obtenus sur trois personnes et sur plusieurs chiens. Nous désignerons la première personne par A, la seconde par B, la troisième par C ; les deux premières étaient âgées de vingt ans et la dernière de cinquante-cinq ans.

Première série d'expériences. — Température de l'air 12° centigrades.

DÉSIGNATION DE LA PARTIE.	TEMPÉRATURE CENTIGRADE.	DIFFÉRENCE.
Biceps brachial de A . .	36°,53	1°,83
Tissu cellulaire adjacent	34°,70	
Bouche.	36°,80	
Biceps brachial de B . .	36°,83	1°,38
Tissu cellulaire adjacent	35°,45	
Bouche.	36°,70	
Biceps de B'.	36°,77	1°,44
Tissu cellulaire	35°,33	
Bouche	37°,00	
Chien noir.		
Muscle fléchisseur de la cuisse	38°,40	1°,40
Tissu cellulaire du cou .	37°,00	
Abdomen	38°,50	
Poitrine.	38°,40	
Autre chien.		
Muscle de la cuisse . . .	38°,00	
Poitrine	37°,00	
Abdomen	38°,10	

Deuxième série d'expériences. — Température de l'air 12° centigrade.

DÉSIGNATION DES PARTIES.	TEMPÉRATURE CENTIGRADE.	DIFFÉRENCE
Biceps de B.	36°,83	1°,25
Tissu cellulaire	35°,58	
Le mollet	36°,90	
Bouche	37°	
Biceps de C.	36°,90	1°,63
Tissu cellulaire	35°,33	
3ᵉ expér. — *Chien noir déjà soumis à l'expérience.*		
Muscle de la cuisse . . .	38°,60	

Troisième série d'expériences.

DÉSIGNATION DES PARTIES.	TEMPÉRATURE CENTIGRADE.	DIFFÉRENCE
Bouche de B.	36°,85	
Bouche de A	36°,95	
Bouche de B.	37°,0 mesuré au thermom.	
Deuxième expérience.		
Biceps de B	37°,10	1°,62
Tissu cellulaire	35°,48	
3ᵉ expér. — *Carpe (cyprinus carpio).*		
Diverses régions.	13°,50	0°,50
Eau	13°,00	

rième série d'expériences faites avec les sondes à c branches, dites aiguilles de deuxième espèce.

ÉSIGNATION DES PARTIES.	TEMPÉRATURE CENTIGRADE.	DIFFÉRENCE.
de B à 3 centimètres rofondeur.	36°,75	
s du mollet, 4 centimètres de profondeur .	36°,75	
cellulaire adjacent, ntimètre de profondeur.	34°,50	2°,25
nd pectoral, 4 centimètres de profondeur. .	36°,75	
cellulaire adjacent, ntimètre de profondeur.	34°,50	2°,25
pér. — *Jeune griffon moyenne taille.*		
nd pectoral, à 4 centimètres de profondeur .	38°,25	
cellulaire, à 1 centimètre de profondeur. . .	37°,50	0°,75
oisième expérience sur B.		
s à 3 centimètres ½. .	36°,50	2°,00
cellulaire.	34°,50	
pér. — *Sur un chien.*		
le de la cuisse	38°,50	0°,55
cellulaire de la cuisse	37°,95	
umon.	38°,50	
men	38°,50	

Cinquième série d'expériences avec les deux multiplicateurs.

DÉSIGNATION DES PARTIES.	TEMPÉRATURE CENTIGRADE.	OBSERVATION.
Chien caniche.		La température a baissé subitement de plusieurs degrés, et quelques minutes après l'animal n'existait plus.
Muscle de la cuisse. . .	38°,25	
Poitrine.	38°,85	
Le cerveau. On a pratiqué dans le crâne deux couronnes de trépan pour laisser passer les deux bouts de la sonde.	38°,25	

Nous tirons les conséquences suivantes des résultats consignés dans les tableaux précédens ; 1° il existe une différence bien marquée entre la température des muscles et celle du tissu cellulaire dans l'homme et les animaux, qui paraît dépendre de la température extérieure, de la manière dont l'individu est vêtu ou recouvert, et de plusieurs autres causes sur lesquelles nous aurons l'occasion plusieurs fois de revenir. Cette différence dans l'homme varie de 2° 25, à 1° 25 en faveur des muscles. Les corps vivans se trouvent donc dans le cas d'un corps inerte, dont on a élevé la température et qui est soumis à un refroidissement continuel de la part du milieu dans lequel il se trouve ; ce refroidissement se fait sentir d'abord à la surface, puis gagne successivement les couches intérieures jusqu'au centre, suivant des lois que l'analyse mathématique a déterminées ; mais comment

les pertes sont-elles réparées insensiblement dans l'homme et les animaux, c'est ce qu'on ignore. Nous espérons que nos méthodes d'expérimentation pourront servir à éclairer la physiologie à cet égard ; 2° la température moyenne des muscles de trois jeunes gens de vingt ans a été trouvée d'environ 36°,77 centigrades.

Comparons ce résultat aux nombres qui ont été adoptés par plusieurs physiciens et physiologistes pour la température moyenne du corps humain.

J. Davy, chaleur humaine..................	36°,66
Desprez, température moyenne de 9 hommes âgés de 30 ans	37°,14
— — de 4 hommes âgés de 68 ans	37°,13
— — de 4 jeunes gens de 18 ans	36°,99
Hunter, température du rectum d'un homme bien portant entre	36°,10 et 36,66

Notre résultat est à peu près la moyenne des valeurs trouvées par John Davy et Desprez, avec le thermomètre, instrument dont l'emploi est très restreint comme nous l'avons déjà dit, et qui n'accuse pas immédiatement la température du milieu dans lequel on le plonge.

3° La température moyenne des muscles de plusieurs chiens, est de 38°,30, tandis que M. Desprez assigne pour la température du même animal 39,48 ; la différence est de plus d'un degré, mais nous pouvons assurer d'après de nombreuses expériences, que nous n'avons jamais trouvé un nombre aussi fort. Il est probable que cette différence tient à des causes accidentelles dont M.

Desprez n'a pu tenir compte. Nous devons faire remarquer que la température des muscles éprouve des changemens notables en raison de l'état de santé de l'individu et de diverses causes excitantes. C'est là où l'on peut trouver l'explication des petites variations que l'on observe fréquemment entre les résultats obtenus sur le même individu dans deux expériences différentes.

Dans le chien la température de la poitrine, celle de l'abdomen et du cerveau est sensiblement la même et égale à celle des muscles; nous considérons toujours le chien dans l'état sain. Un fait digne de remarque et que nous avons consigné dans le tableau de la cinquième série d'expériences, c'est que l'appareil ayant accusé 38,25 pour la température du cerveau, cette température baissa subitement de plusieurs degrés, et quelques minutes après l'animal n'existait plus.

5° La carpe ordinaire (cyprinus carpio) ne nous a donné qu'une différence d'un demi-degré entre la température de son corps et celle de l'eau en faveur de la carpe.

La température des muscles, avons-nous dit, éprouve des changemens en vertu de plusieurs causes physiques; nous allons en citer quelques unes. Parmi les principales nous distinguerons les contractions, le mouvement et la compression : supposons que l'une des soudures soit maintenue à une température fixe de 36 degrés et que l'autre soit placée dans le muscle biceps brachial, le bras étant tendu, l'aiguille aimantée est déviée de 10° environ si l'on ploie alors l'avant-bras de manière à contracter le muscle, la déviation augmente aussitôt de 1 à 2 degrés. On attend que l'oscillation et son retour soient achevés,

et à l'instant où elle recommence on ploie de nouveau le bras, afin de donner une nouvelle impulsion à l'aiguille aimantée. En continuant ainsi, on finit par obtenir une déviation de 15 degrés qui donne une différence de 5 degrés avec la déviation primitive, laquelle différence correspond à une augmentation d'un demi-degré de température centigrade. Cette expérience qui a été répétée un grand nombre de fois, prouve donc que les contractions jouissent de la propriété d'augmenter la température des muscles. Pour bien observer cet effet, l'appareil doit accuser des dixièmes de degré de température.

Une des soudures se trouvant toujours dans le muscle biceps, si, avec le bras correspondant on scie pendant 5 minutes un morceau de bois, la température monte d'une quantité notable qui va quelquefois jusqu'à un degré. L'agitation, le mouvement et en général tout ce qui détermine un afflux de sang, tend donc à élever aussi la température des muscles; mais est-ce là la seule cause? le système nerveux ne joue-t-il pas aussi un rôle, c'est ce que nous examinerons dans un autre mémoire.

La compression d'une artère diminue au contraire la température des muscles situés au delà du vaisseau adjacent. La soudure se trouvant encore dans le muscle biceps ou mieux encore dans le muscle de l'avant-bras, si l'on comprime fortement avec la main l'artère humérale, le mouvement de l'aiguille aimantée annonce immédiatement un abaissement de température de quelques dixièmes de degré.

Dans un autre mémoire nous donnerons la température du sang artériel et du sang veineux, ainsi que celle des diverses parties du corps de l'homme et des animaux,

qui ne sont pas à l'état normal; on pourra juger alors de quelle manière l'état pathologique modifie la chaleur propre à chacune de ses parties.

Les expériences dont nous venons de rapporter les principaux résultats n'ont pu être faites qu'avec le concours de personnes dévouées à la science qui n'ont pas craint de se prêter à nos investigat ons. Nous devons citer entre autres MM. Burguières et Séguin, et le fils de l'un de nous, tous trois élèves externes à l'Hôtel-Dieu, lesquels ont fait preuve en même temps de zèle, de dévouement et d'intelligence.

Analyses de plusieurs Principes immédiats. Action de l'Acide nitrique et sulfurique sur quelques Substances organiques. Preuve évidente que la Formule de l'Ether isolé est différente de celle de l'Ether en combinaison.

Par J.-P. Couerbe.

Mémoire présenté à l'Académie des Sciences le 6 juillet 1835.

Depuis le travail que j'ai publié sur la méconine, personne n'a écrit sur le même sujet; mais l'histoire de l'opium s'est enrichie de plusieurs faits; des substances ont été découvertes et étudiées, telle que la codéine; d'autres ont été annoncées seulement et sont restées

sans étude, telle que la paramorphine ; toutes ces nombreuses recherches prouvent qu'il n'est guère de produit végétal qui ait plus occupé les chimistes que l'opium ; tous les jours encore il n'est pas un fabricant qui, ayant à traiter ce produit pour en retirer la morphine, ne fasse des observations plus ou moins curieuses et suivies : de sorte qu'on ne peut guère prévoir à quelle époque enfin l'étude de ce produit sera complète.

On trouvera peut-être monotone de revenir tant et tant de fois sur le même sujet ; j'avoue qu'il est en effet assez ennuyeux pour celui qui écrit de se traîner sans cesse sur la même idée ; mais lors de mon premier travail sur la méconine, la rareté des matières m'empêcha de prendre le langage de la conviction. Je ne pus donc présenter, dans certains paragraphes, que des probabilités ; de là des lacunes que je promis de combler dès que des circonstances favorables s'offriraient à moi. Aujourd'hui que je puis reprendre mes premières expériences, je viens tâcher de répondre à mes promesses.

Depuis le dernier travail de M. Robiquet sur l'opium, nous n'avons hérité d'aucune observation bien importante. Il y a bien eu çà et là dans le Journal de Pharmacie quelques notes imprimées ; mais, à l'exception de quelques analyses qui nous ont mieux fixé sur le rapport des principes constituans de certaines substances immédiates, le reste doit être considéré comme étant sans intérêt scientifique.

Plusieurs chimistes en France ont douté de l'existence de la méconine dans l'opium. M. Robiquet est celui de tous qui a le plus manifesté cette manière de voir, non

pas dans ses écrits, mais dans ses savantes conversations; ces idées semblaient être corroborées d'ailleurs par les recherches des fabricans étrangers qui lui ont écrit qu'ils rencontraient bien la codéine, mais qu'ils ne trouvaient pas la méconine ni la narcéine. Je ne sais vraiment comment expliquer la difficulté que ces divers fabricans éprouvent à retirer ces matières lorsque je les extrais avec autant de facilité. Aujourd'hui la préexistence de la méconine dans l'opium n'est plus douteuse; la quantité que j'ai eu l'honneur de présenter à l'Académie en est une preuve évidente, et contre laquelle toutes sortes d'argumens métaphysiques viennent s'émousser.

Les principes immédiats de l'opium se retirent tous par des procédés particuliers, procédés qui diffèrent les uns des autres par des nuances dépendantes des propriétés mêmes de ces principes. Lorsque j'ai écrit sur la méconine, plusieurs substances n'étaient pas encore connues, telle que la codéine, si singulière par le roman thérapeutique dont elle a été le sujet, etc. D'un autre côté, nous ne possédions pas encore le procédé de M. Grégory pour retirer la morphine de l'opium sous forme de muriate. Il devenait donc important de savoir si, sans changer l'ordre d'analyse proposé par Grégory, on pourrait retirer tous les principes connus de l'opium. Il devenait curieux de s'assurer de ce fait; car il peut nous dire si ces diverses matières préexistent ou ne préexistent pas. En effet, si, comme l'ont pensé quelques chimistes, ces substances sont éphémères, si elles doivent être attribuées au mode de traitement, aux agens que l'on emploie pour les retirer, il en résulte qu'en

changeant le mode de traitement et les agens, on doit laisser échapper toutes ces substances ou en produire de nouvelles.

Avant de nous occuper de l'extraction des matières qui font le sujet de ce mémoire, je vais successivement les passer en revue, non point dans toutes leurs propriétés, ce serait entièrement inutile, car tout ce qui a été écrit sur ce sujet me paraît assez exact. J'aurai occasion au contraire de revenir sur leur composition avec le plus grand soin.

De la Méconine.

Depuis long-temps j'étais désireux de revenir sur mon premier travail; mais éloigné des fabriques, j'avais été obligé d'abandonner cette idée. J'ai donc profité du peu de temps que j'ai passé chez M. Quesneville pour faire une nouvelle étude de l'opium et de quelques uns de ses principes. Ce sont les observations les plus importantes, celles qui touchent de plus près la science, que je vais exposer dans ce mémoire.

La méconine est une substance neutre non azotée, dont la composition en centièmes se rapproche beaucoup de celle de la picrotoxine; elle peut même se placer à côté d'elle, car toutes deux ne contiennent pas trace d'eau de cristallisation. Un gramme de méconine maintenu long-temps en fusion n'a rien perdu de son poids.

On doit se rappeler que, lorsqu'on traite cette matière par l'acide nitrique et par le chlore, elle se transforme en deux produits nouveaux et acides; ce sont

surtout ces deux acides qui avaient besoin d'un nouvel examen sous le rapport de leur composition. Nous y reviendrons plus loin.

Quant à ce qui concerne la composition de la méconine je dois dire que de nouvelles expériences m'ont prouvé qu'elle contient plus de carbone et d'hydrogène que je n'en ai indiqué dans ma première analyse; on en jugera par les données que je vais présenter :

	Méconine.	Acide carboniq.	Eau.
I.	0,500	1,116	0,230
II.	0,343	0,768	0,158
III.	0,410	0,915	0,188
IV.	0,500	1,130	0,235

La moyenne de ces quatre analyses donne p. 100.

Acide carbonique.	2,241	contenant carbone..	61,965
Eau............	0,462	hydrogène	5,128

Résultats qui correspondent à

5 at.	carbone.....	382,190
5	hydrogène...	31,200
2	oxigène.....	200,000

Nombres qui reviennent pour l'analyse calculée :

Carbone.......	62,307
Hydrogène.....	5,086
Oxigène.......	32,607

Dans la première analyse j'avais pris la formule $C^9\ H^9\ O^4$. Si nous doublons celle ci-dessus, nous observerons que l'oxigène ne change pas, et qu'elle offre

juste 1 atome de chaque élément combustible de plus. Le rapport entre l'hydrogène et le carbone est donc resté le même.

La composition de la méconine étant connue, il me reste à déterminer celle de l'acide méchloïque et de l'acide que l'on obtient en traitant la méconine par l'acide nitrique; acide qui cristallise si bien et qui est d'une belle couleur citrine. Ce corps recevra le nom d'acide *hyponitroméconique*, par la raison que sa composition peut se représenter par 1 atome de méconine ayant perdu 1 atome d'hydrogène, et 1 demi-atome d'acide hyponitrique.

De l'acide hyponitroméconique.

J'ai dit, *Annales de chimie et de physique*, tom. L, pag. 337, comment on obtient cet acide; je ne reviendrai donc pas sur sa préparation. Ses propriétés ont été également décrites, de sorte que je ne parlerai ici que de sa composition et de sa capacité de saturation.

L'analyse que j'ai faite de cet acide m'a donné beaucoup moins d'azote que la formule ancienne; mais si l'on se rappelle avec quelle réserve, avec quelle défiance de moi-même, j'ai donné les résultats de l'analyse, si l'on se rappelle enfin que j'ai dit : « La quantité que j'avais de cette substance acide était de $0^{gr},515$, quantité trop petite pour l'examiner et en faire l'analyse élémentaire; toutefois j'ai été curieux de voir dans quel rapport pouvaient être les élémens; mais n'ayant fait qu'une seule analyse, je ne la donne pas comme étant à l'abri de toute erreur, d'autant plus que la matière est

azotée, et que dans ce cas les difficultés d'analyse sont extraordinairement plus grandes. Plus loin, après en avoir donné la formule et en avoir déduit des conséquences peu probables, je m'exprime en ces termes : « Je le répète, rien n'est plus problématique que cette hypothèse, puisque je n'ai pu répéter une analyse qui réclame d'ailleurs tant de soins ; mais me proposant de préparer une nouvelle quantité de méconine, je serai le premier, j'espère, à détruire ou à assurer ces spéculations théoriques par de nouvelles expériences qui me permettront de dévoiler la vérité. »

D'après mes nouvelles analyses je trouvé que

463 de substance donnent
853 d'acide carbonique
166 d'eau,

que, 400 donnent
728 d'acide carbonique,
142 d'eau.

La moyenne de ces deux expériences fournit

Carbone.........	50,326
Hydrogène.......	3,940

Température, 20°; pression, 75,

Gaz obtenu.....	147 cent. cub.
Résidu.........	7,5 à 17°,

Ce qui donne

Carbone.........	69,336
Azote...........	8,834

c'est-à-dire le rapport de 1 : 7,849, ou :: 1 : 8.

Autre analyse. Température, 20°; pression, 76,2.

Gaz obtenu......	281 cent. cub.
Résidu	14 à 16°

Le tout ramené à 0 et à 76 pression, la tension de la vapeur d'eau admise dans les calculs, on a carbone 131,406, azote 16,477, ou le rapport de 1 : 7,98, c'est-à-dire presque semblable au précédent.

Si nous partons maintenant de ces données pour établir la composition de l'acide nitroméconique, nous aurons pour composition élémentaire :

Carbone.........	50,326
Hydrogène.......	3,940
Azote...........	6,359
Oxigène.........	39,375

Cette composition correspond à

10 at.	carbone.......	=	764,380
9	hydrogène.....	=	56,400
1	azote.........	=	88,518
6	oxigène.......	=	600,000

En prenant la formule C^{10} H^{10} O^4 pour la valeur de l'atome de la méconine, on s'aperçoit aisément que l'acide nitroméconique peut être représenté par de la méconine qui a perdu 1 atome d'hydrogène, combinée à 1 demi-atome d'acide hyponitrique, ce qui permet de formuler cet acide comme il suit : C^{10} H^9 O^6 $+$ Az O^2.

Si l'on se rappelle maintenant que j'ai dit dans mon premier travail que la combustion s'effectue sans dégagement de gaz nitreux, la réaction sera tout entière

expliquée dans cette formule $C^{10} H^{10} O^4 + Az O^5 {}^1/_2 = C^{10} H^9 O^4 + Az O^2 + H O {}^1/_2$, c'est-à-dire qu'un demi-atome d'acide nitrique en réagissant se décompose en acide hyponitrique qui se combine à la méconine déshydrogénée par le demi-atome d'oxigène qui a donné naissance à de l'eau.

Mais il paraît cependant que le phénomène se produit entre 1 atome d'acide nitrique et 2 atomes de méconine, à moins que nous ne préférions prendre pour l'atome de cette dernière la formule $C^{10} H^{10} O^4 \times 2$, et en voici la raison : c'est que la capacité de saturation de cet acide est précisément le double de la formule $C^{10} H^9 Az O^6$; car j'ai trouvé dans le sel de plomb que l'oxigène de l'acide est à celui de la base comme 12 : 1.

Les acides azotés obtenus par le moyen de l'acide nitrique sur une matière organique sont loin d'être encore parfaitement connus ; la question de leur pouvoir saturant surtout est enveloppée d'obscurités, car l'acide indigotique dans les bases contient, d'après les observations du docteur Buff, quelquefois cinq, six, dix, douze, quinze fois autant d'oxigène que la base ; mais je suis persuadé qu'elle est en rapport avec la quantité d'azote, et que la combinaison la plus vraie est celle qui donne le rapport de 10 : 1. Je ferai observer à cette occasion que l'acide cholestérique a présenté à leurs auteurs des capacités de saturation également très variables.

Une autre observation que je me permettrai de faire encore au sujet de ces bizarres anomalies, c'est qu'il n'est pas très facile d'obtenir toujours purs des acides de ce genre : ce qui me fait avancer cette manière de voir, c'est l'énorme quantité d'azote que j'ai trouvé la

première fois dans l'acide nitroméconique, et qu'il n'est pas possible aujourd'hui de faire de semblables écarts.

Quoi qu'il en soit, cette action de l'acide nitrique est vraiment curieuse en ce qu'elle nous indique que lorsqu'on traite certaines matières organiques par cet agent et qu'elles prennent de l'azote, ce corps semble s'y déposer à l'état d'acide hyponitrique; je citerai à l'appui de cette manière de voir les acides cholestérique et ambréique, qui, bien que n'ayant pas la même formule, peuvent cependant rentrer dans ces mêmes idées. En effet, l'acide cholestérique a pour formule $C^{13}\ H^{20}\ Az\ O^{6}$, et l'acide ambréique offre une augmentation d'oxigène qui est précisément en rapport avec la quantité d'azote; car si nous partons du nombre 4 pour l'un et l'autre acide, nous aurons 1 demi-atome d'acide hyponitrique dans le premier et 1 atome et demi dans le second, c'est-à-dire que l'acide cholestérique sera représenté par $C^{13}\ H^{20}\ O^{4} + Az\ O^{2}$, l'acide ambréique par $C^{21}\ H^{35}\ O^{4} + Az^{3}\ O^{6}$.

Une autre remarque que l'on peut faire encore en interrogeant ces formules, c'est que la matière organique qui se forme dans ces deux cas contient 4 atomes d'oxigène combinés à un hydrogène carboné qui, quoique différent, présente néanmoins le même rapport, car 13 : 20 :: 21 : 35, circonstance assez singulière qui rapproche ces deux acides, bien que tout d'abord ils paraissent s'éloigner beaucoup l'un de l'autre.

Il est fâcheux que M. Pelletier, qui a publié la composition de ces acides, n'en ait pas donné l'équivalent d'une manière rigoureuse. La connaissance de ce fait seul peut fixer nos idées à ce sujet, car si, lorsqu'une matière organique neutre, traitée par l'acide nitrique, se décompose, qu'elle perde du carbone et de l'hydro-

gène, comme la cholestérine et l'ambréine, pour former une matière neutre encore, mais capable cependant de fixer de l'acide hyponitrique sans saturation, il devrait en résulter que la quantité de base saturée par ces acides fût en rapport avec la quantité d'acide hyponitrique fixée par la matière organique indifférente.

D'après les acides que je viens de prendre pour exemple, la matière organique neutre peut varier dans sa composition, sans pour cela changer l'ordre des phénomènes; et encore il est bien des substances qui donnent le même acide, telles que la soie, l'indigo, etc.

A mesure que l'on poursuit ces diverses hypothèses, on se trouve tout naturellement conduit à comparer ces sortes de composés à l'acide sulfovinique (1). On est conduit à admettre aussi que l'éther n'aurait pas la même formule à l'état libre qu'à l'état de combinaison neutre, comme dans les éthers du troisième genre. Ainsi l'éther $C^4 H^8 + H^2 O$, qui est un liquide entièrement neutre, en présence d'un acide alors qu'il s'y combine à l'état naissant, changerait de formule sans changer de composition, et deviendrait $C^4 H^{10} O$ ou oxide d'éthile; que cet oxide d'éthile aurait par conséquent une autre forme que celle de l'éther d'où viendrait son pouvoir basique. En

(1) Je présume bien que les chimistes ne penseront pas que je crois qu'il y a là identité de composition élémentaire, car il leur sera facile de voir que j'ajoute moins d'importance au nombre des atomes simples qu'à la molécule; et, d'ailleurs, si l'on admet que les atomes simples n'agissent qu'alors qu'ils sont réunis en groupes, ce qui est probable, et que cette molécule agisse ensuite par sa forme et comme élément, on concevra sans peine que $C^4 H^8 H^2 O$, puisse présenter des propriétés analogues à $C^{40} H^{3} O^{4}$, si dans les deux cas le système de groupement des atomes simples qui constituent la molécule active est le même.

effet, n'est-il pas problable que si $C^4 H^8 H^2 O$ que je suppose être la forme indifférente se formait pendant la réaction de l'acide nitrique sur l'alcool, la décomposition s'arrêterait à l'acide hyponitrique, et qu'alors il se produirait un véritable acide nitrovinique, comme dans l'exemple précédent. C'est du moins où me conduisent mes expériences qui, quoique étrangères aux éthers, d'abord y arrivent tout naturellement. Elles sont d'ailleurs d'accord avec tout ce que nous savons sur les acides de l'azote (1).

Mais s'il est vrai que je doive assimiler les acides nitroorganiques à l'acide sulfovinique, comme la chaîne des expériences paraît m'y conduire, je dois comparer par la même raison les sels qu'ils forment avec les bases inorganiques aux sulfovinates. Ne voit-on pas là en effet un rapprochement scientifiquement vrai? Aussi je suis pleinement convaincu qu'en chauffant divers sels de ce genre on arrivera à avoir de véritables éthers d'une composition très curieuse et possédant des propriétés remarquables.

Si les chimistes admettent comme moi que l'acide hyponitrique existe dans ces acides, il est, je crois, bien curieux de voir cette matière neutre indifférente s'opposer à la dissociation des élémens de l'acide nitreux et de pouvoir le rendre apte aux combinaisons salines; elle agit probablement là d'une manière toute physique, et comme condenseur. Aussi lorsque par une cause quelconque on vient à changer la nature de ce lien, c'est-à-dire le détruire, voit-on tout à coup la décomposition

---

(1) L'on sait que l'acide hyponitrique en présence d'une base se décompose instantanément.

s'effectuer souvent avec bruit et fracas ; exemple les carbozatates. C'est là le phénomène d'un hyponitrate inorganique qui vainc une pression, qui se décompose et réduit en gaz la matière végétale.

Il serait curieux pour étendre et compléter ces idées de continuer ces réactions et surtout de bien étudier ces matières qui me paraissent destinées à agrandir le cercle des théories ; aussi je me propose d'examiner ces sortes de composés d'une manière complète.

Je poserai donc en principe et comme pour résumer ce paragraphe que, chaque fois que l'on fera réagir l'acide nitrique sur certaines substances organiques, que de cette réaction résultera une molécule organique de forme indifférente, cette matière s'acidifiera en fixant de l'acide hyponitrique comme dans les acides,

Indigotique,
Nitroméconique,
Cholestérique,
Ambréique, etc.

Si, au contraire, les élémens qui composent la molécule organique se groupent de manière à provoquer l'alcalinité, alors elle se saturera en fixant non pas de l'acide hyponitrique, mais bien de l'acide hyponitreux comme dans l'éther nitrique, etc.

Ce dernier exemple prouve surtout, comme je l'ai dit, que les propriétés dépendent entièrement de la forme de la molécule plutôt que de sa composition ; car $C^4\ H^8\ H^2\ O$, indifférent, devient puissamment basique en prenant la forme $C^4\ H^{10} + O$. C'est un véritable cas d'iosomérie.

Action du chlore sur la méconine.

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore sur la mé-

conine en fusion ; celle-ci absorbe du gaz, elle passe au rouge ou au jaune foncé, et elle s'altère profondément; il résulte de cette réaction deux produits bien distincts, dont un est blanc, cristallisable; c'est l'acide méchloïque; l'autre, d'un aspect résineux jaunâtre, contenant beaucoup de chlore que l'on peut séparer en faisant bouillir le produit avec du carbonate de soude; ce sont ces deux corps que je vais examiner actuellement.

Le premier, c'est-à-dire la matière blanche cristallisable, que j'ai nommé acide *méchloïque*, à besoin de subir une purification importante qui consiste à le dissoudre dans la potasse et à le précipiter par l'acide nitrique à chaud; l'acide se présente alors tout à fait blanc, cristallisé en belles aiguilles prismatiques, soluble dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'eau froide.

La méconine n'étant pas azotée, il est évident que l'acide méchloïque ne peut l'être; aussi son analyse ne m'a présenté aucune difficulté. J'ai obtenu de 300 milligrammes de cet acide

536 d'acide carbonique,
110 d'eau.

Ce qui donne pour 100 :

Carbone..........	49,404
Hydrogène.........	4,070
Oxigène...........	46,526

Ces résultats s'accordent avec la formule

C^{14}.....	1070,132	=	49,600
H^{14}.....	87,360	=	4,049
O^{10}.....	1000,000	=	46,351

Cette analyse se rapproche beaucoup de celle de l'acide succinique, dont elle ne diffère que par un demi-atome d'oxigène.

Analyse de la résine.

J'ai déjà dit que cette matière était d'une couleur jaune, qu'il fallait la traiter par le carbonate de soude pour enlever le peu de chlore qu'elle retient toujours malgré les lavages. Elle est très abondante dans le mélange.

Ire *analyse.*	Résine.........	0,544
	Acide carbonique.	0,925
	Eau	0,188
IIe *analyse.*	Résine.........	0,448
	Acide carbonique.	0,771
	Eau	0,150

La moyenne de ces deux expériences donne pour 100 :

Carbone.....	47,297	$= C^5$....	46,987
Hydrogène...	3,777	$= H^5$....	3,835
Oxigène.....	48,926	$= O^4$....	49,178

Ces deux formules, c'est-à-dire celle de l'acide et celle de la résine, n'expliquent pas d'une manière claire l'action du chlore sur la méconine; mais elles en disent assez pour faire voir que le chlore ne se borne pas à s'emparer de l'hydrogène, et qu'il paraît aussi se porter sur le carbone; se forme-t-il du chlorure de carbone, c'est ce dont il m'a été impossible de m'assurer; se serait-il formé un chlorure d'hydrogène carboné? je l'ignore encore. Je dirai toutefois que pendant l'expérience il se

sublime sous forme d'aiguilles extrêmement déliées une matière légère qui se fond et retombe dans la masse à mesure que le dégagement du chlore continue, de sorte que je n'ai pu m'en procurer pour la soumettre à l'analyse. Est-ce une matière nouvelle, ou bien, comme la méconine est volatile, serait-ce elle que le gaz entraînerait? Si c'est une matière nouvelle, l'on conçoit pourquoi mes analyses ne peuvent servir à l'explication des phénomènes.

De la narcéine.

Je n'examinerai point la narcéine dans ses propriétés, mais je crois qu'il est indispensable de revenir sur sa composition. D'après mes nouvelles analyses cette matière contiendrait un peu plus de carbone que n'en indique l'analyse de M. Pelletier : on en jugera du reste par les données que je vais exposer :

	Narcéine.	Acide carboniq.	Eau.
Ire	0,450	0,931	0,270
IIe	0,500	1,029	0,298

La première analyse donne p. 100 :

Carbone.......	57,130
Eau..........	6,606

La deuxième :

Carbone.......	56,906
Hydrogène.....	6,615

Température, 19°; pression, 75,4.

Gaz obtenu......	159 cent. cub.
Résidu..........	5,8 à 14°.

Autre analyse. Température, 17°; pression, 75,6.

Gaz obtenu........	176,2
Résidu...........	6,5 à 16°

en ramenant tous ces nombres à 0° et 0m,76, et en ne négligeant pas de tenir compte de la tension de la vapeur d'eau, on obtient pour moyenne :

Carbone.........	57,018
Azote...........	4,760
Hydrogène.......	6,637
Oxigène.........	31,585

Cette analyse ne diffère de l'ancienne, publiée par M. Pelletier, que dans la proportion plus grande du carbone, car pour l'azote et l'hydrogène elle est à peu de chose près la même.

Ces chiffres amènent la formule C^{14} Az^{1} H^{20} O^{6}, formule qui, calculée en centièmes, donne les nombres suivans :

Carbone.......	56,818
Azote.........	4,656
Hydrogène.....	6,626
Oxigène.......	31,900

La narcéine n'est point un alcali ; elle se combine à un très petit nombre de corps, de sorte qu'il m'a été impossible d'avoir une combinaison convenable et sur laquelle je pusse compter pour prendre la valeur de sa molécule et par là limiter le nombre de ses atomes.

Matière nouvelle.

M. Thiboumery, directeur de la fabrique de produits chimiques de M. Pelletier, variant ses procédés pour précipiter la morphine, s'imagina de traiter l'infusion d'opium par la chaux éteinte ; il obtint par ce moyen une liqueur assez claire et un précipité contenant beaucoup de chaux, qu'il traita par l'alcool et qui lui donna, à sa grande surprise, au lieu de morphine, une matière qui lui parut nouvelle. Cette substance fut envoyée à M. Pelletier, qui s'occupa de son étude et il vit, comme M. Thibauméry, qu'en effet cette substance était nouvelle. Elle a été annoncée par M. Pelletier sous le nom de paramorphine.

Quant aux liqueurs, elles me furent confiées ; elles étaient très alcalines, rougissaient par l'acide nitrique ; ce qui me fit soupçonner que la morphine qui, comme on sait, est soluble dans les alcalis, devait être toute entière dans ce liquide. Je fis donc passer, pour m'en assurer, un courant d'acide carbonique qui en précipita la chaux et la morphine presque blanche à l'état de cristaux soyeux. Ce fait me parut si intéressant que j'engageai M. Pelletier à le faire connaître ; mais le procédé est resté sans voir le jour. Ayant répété l'expérience chez M. Quesneville avec plein succès, en remplaçant toutefois l'acide carbonique par l'acide hydrochlorique, je crois devoir publier un procédé qui repose sur cette propriété intéressante ; car j'ai obtenu par livre d'opium 10 gros de morphine sulfatisable sans qu'elle eût besoin de passer par la cristallisation alcoolique, et l'on sait que la morphine ne se

sulfatise que difficilement lorsqu'elle n'a pas subi au moins une cristallisation dans l'alcool. Je propose donc ce moyen comme étant mathématique dans les essais d'opium pour doser la morphine qui se trouve blanche du premier coup et exempte de narcotine, ce qui n'a pas toujours lieu par les autres procédés. Ainsi par cette méthode on peut en deux heures faire un essai que l'on ne peut faire en deux jours par les méthodes anciennes.

Quand on voudra retirer la morphine par ce moyen on fera bouillir un instant l'infusion d'opium avec un excès de chaux, et on passera ensuite au travers d'une toile si on opère en grand, et au travers d'un papier dans les essais. En ajoutant un acide ensuite, avec la précaution de ne pas en mettre un excès, la morphine se précipitera.

Revenant à la matière nouvelle que je nommerai thébaïne, elle est parfaitement blanche, cristallise dans l'alcool et l'éther. Lorsqu'elle cristallise dans l'alcool, elle se présente sous forme de choufleurs ou mamelons à peu près comme du sucre de raisin. Lorsqu'elle cristallise dans l'éther, les cristaux s'isolent, acquièrent un superbe brillant et sont des prismes rhomboïdaux excessivement aplatis.

La thébaïne est fortement alcaline; exposée à la température de 130° elle entre en fusion et ne se fige qu'à 110°. L'on sait que la narcotine n'entre en fusion qu'à 170° et se fige à 130°. La codéine, selon M. Robiquet, se fond à 150°; la morphine à ; enfin la méconine à 90°. La thébaïne peut donc se distinguer des autres substances par le seul point de fusion. Il est bien im-

portant d'établir cette comparaison, car elle ne possède aucun de ces caractères remarquables dont un suffit souvent pour faire présumer qu'une substance est nouvelle. La codéine est dans le même cas, ainsi que la narcotine; ces diverses matières se caractérisent par des caractères négatifs. Toutefois nous verrons plus loin que celle-ci possède un caractère très sensible et d'un haut intérêt.

La thébaïne perd par la fusion 4 p. 100 d'eau, quantité qui correspond à 2 atomes.

Les acides forts la résinifient et l'altèrent, tandis qu'ils se combinent à elle et forment des sels cristallisables lorsqu'ils sont convenablement étendus. Elle s'électrise par le frottement et l'électricité qu'elle dégage est de nature résineuse; sa poudre est même remarquable sous ce rapport, car, lorsqu'elle vient d'être faite, il est presque impossible de la saisir avec une lame de métal ou avec une carte.

Analyse.

	Thébaïne.	Acide carboniq.	Eau.
Ire	0,500	1,303	292
IIe	0,500	1,300	290

La première expérience donne p. 100 :

Carbone.........	72,058
Hydrogène.......	6,488

La deuxième fournit le même résultat à peu de chose près. Elle égale :

Carbone.........	71,976
Hydrogène.......	6,460

Température, 22°; pression, 76,25.

Gaz obtenu... 80 cent. cub. à 9 cent. 2 mill. au dessus du niveau du mercure.

Résidu d'azote. 2,5 à 15°

Cette analyse, calculée avec la précaution de tenir compte de la force élastique de la vapeur d'eau, se réduit à

Carbone........	33,429
Azote...........	2,953

Température, 20°; pression, 75,5.

Gaz.............	296
Résidu..........	10 à 15°

cette analyse correspond à

Carbone........	131,516
Azote..........	11,718

La première donne pour le rapport de l'azote au carbone : : 1 : 11,32, la seconde : : 1 : 11,23. Nous pouvons donc partir de ces données pour établir la composition de la thébaïne comme il suit :

Carbone.........	71,976
Azote...........	6,385
Hydrogène.......	6,460
Oxigène.........	15,279

		Composition calculée.
C^{25}.......	1910,950	71,936
Az^{2}......	177,036	6,664
H^{27}.......	168,480	6,342
O^{4}........	400,000	15,058

C'est en effet là la formule de cette matière ; car 323 ont absorbés 27 de gaz hydro hlorique sec ; 600 en ont absorbé 50, ce qui établit le poids de l'atome en partant de la moyenne à 2677,941 au lieu de 2656,466 qu'indique la formule déduite de l'analyse élémentaire.

De la codéine.

Lorsqu'on considère la composition en centièmes de la thébaïne, de la morphine et de la codéine, on est frappé du rapprochement des nombres. En effet, ces analyses se ressemblent tellement que si nous n'avions pas les formules atomiques on pourrait presque attribuer la différence à des erreurs d'analyses; car souvent des analyses d'une même substance donnent des écarts plus grands. Aussi ai-je fait de nombreuses expériences pour m'en assurer. La formule de la morphine, donnée par Liebig, est rigoureusement exacte; j'ai analysé plusieurs fois cette substance, et j'ai toujours obtenu les mêmes nombres d'atomes; je me souviens de l'avoir également analysée avec le professeur Orfila et avoir encore obtenu les mêmes chiffres. Lorsqu'une expérience faite à des époques très différentes produit les mêmes résultats, elle doit inspirer quelque confiance et entraîner la conviction.

Je n'avais donc qu'à m'assurer de la composition de la codéine : j'ai fait pour cela plusieurs combustions qui me donnent plus de carbone que l'analyse de M. Robiquet n'en indique. En voici les données.

	I.	II.
Codéine	0,400	0,500
Acide carbonique...	1,050	1,322
Eau	0,257	0,325

La première analyse donne p. °/₀

Carbone.........	72,584
Hydrogène........	7,126

La seconde correspond à

Carbone.........	73,109
Hydrogène.......	7,170

Dans une autre expérience j'ai observé à la température de 23°. pression 76,7.

Gaz........	492
Résidu.....	14,9 à 16°

Données qui produisent, calculs faits :

Carbone........	236,376
Azote..........	16,975

Le rapport de l'azote au carbone se trouve donc être : : 1 : 13,92. Ce n'est pas le même qui existe dans la formule donnée par M. Robiquet, bien que p. °/° dans les deux cas il y ait la même proportion d'azote. Cette différence provient d'une plus forte proportion de carbone qui se trouve dans la codéine. On m'objectera peut-être que la matière que j'ai analysée n'était pas la même que celle qui a servi aux expériences de M. Robiquet; mais je répondrai que, malgré la quantité de codéine dont je pouvais disposer chez M. Quesneville, et qui m'a paru être de la plus grande pureté, j'ai préféré, afin de ne pas sortir du cercle des mê mes

circonstances, employer celle qui m'avait été donnée par M. Berthemot, qui la préparait chez M. Robiquet.

D'après ces données, la codéine se compose de

Carbone.....	72,846	32	72,660
Azote.......	5,231	2	5,259
Hydrogène...	7,148	39	7,225
Oxigène.....	14,775	5	14,856

La codéine présente un caractère qui la ferait confondre tout d'abord avec la méconine, si cette dernière ne présentait pas ces singulières réactions qui permettent de la distinguer de toutes les autres substances de l'opium; c'est de se transformer en huile dans l'eau bouillante comme la méconine. Que cette dernière présente ce phénomène, cela n'a pas lieu de surprendre, puisqu'elle entre en fusion à 90°. Mais, que la codéine, qui ne fond qu'à 150°, offre le même phénomène, c'est vraiment extraordinaire. En réfléchissant un peu, on découvre bien vite qu'il ne peut pas en être ainsi sans une sorte de décomposition. En effet, je me suis assuré que la codéine se déshydrate dans l'eau bouillante, et que ce n'est qu'alors qu'elle devient fusible à 100°, car c'est là la température de l'eau en ébullition.

De la narcotine.

Les propriétés de la narcotine se confondent tellement avec celles de la thébaïne, que j'ai cherché quelques caractères qui pussent servir à les faire distinguer, de même que la morphine se distingue des autres sub-

stances par le perchlorure de fer, etc. Je suis parvenu, à la suite de quelques tâtonnemens, à un résultat qui, examiné de près, se rattache à des phénomènes très importans.

L'on sait que l'acide nitrique à froid ne fait éprouver aucun changement de couleur à la narcotine, que l'acide sulfurique se comporte de la même manière; mais j'ai observé qu'il n'en est pas de même lorsque ces deux acides sont mélangés; qu'alors la matière et toute la masse acide prennent une belle couleur rouge de sang. Ce caractère est si extraordinairement sensible, qu'à l'aide de la narcotine on peut décéler la présence d'une goutte d'acide nitrique étendue dans une livre d'acide sulfurique; de sorte qu'en évaluant la goutte à un grain, nous aurons une goutte à trouver dans 9216 gouttes d'acide sulfurique; mais à ce point de dilution la coloration est si frappante, que je ne crains point de dire qu'on pourrait doubler la quantité d'acide sulfurique et avoir encore une réaction très sensible.

Voulant me rendre compte de ce singulier phénomène, j'ai mis successivement en contact la narcotine avec le protoxide d'azote, le deutoxide d'azote, l'acide nitrique chargé de gaz nitreux, l'acide hyponitrique; mais la matière n'ayant pas changé, j'ai pensé que la coloration pourrait être attribuée à de l'acide nitrique anhydre, qui aurait pu se former sous l'influence de l'acide sulfurique. Cette idée, quoique contradictoire avec ce que nous savons touchant un pareil mélange, m'avait néanmoins souri. Toutefois, ayant réfléchi qu'une diffusibilité aussi grande ne pouvait appartenir qu'à un gaz, et que l'acide sulfurique lui-même

pourrait aussi entrer pour beaucoup dans le phénomène en disposant la substance à l'absorption du gaz ; j'ai varié les expériences de cette manière : dans un flacon plein de mercure, j'ai placé de la narcotine en poudre, puis, j'ai fait arriver un courant de deutoxide d'azote ; à l'aide d'une pipette courbe, j'ai porté dans le mélange de l'acide sulfurique essayé d'avance, et le tout a pris une couleur vert-feuille. J'ai répété l'expérience avec du protoxide d'azote, et à l'instant même, le flacon est devenu d'un rouge magnifique. La thébaïne se comporte de la même manière. Je pourrai donc conclure de ces expériences, que, dans celle où j'avais employé un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique, c'était à la présence du protoxide d'azote qu'était dû le phénomène : cependant, les expériences que l'on a faites à ce sujet prouvent qu'un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique donne de l'oxigène. Comment concilier ces résultats ? Les essais que je vais présenter prouveront que j'étais ici dans une fausse route, mais qui m'aura conduit néanmoins à connaître l'action du protoxide d'azote dans cette condition.

Que l'on fasse arriver de l'oxigène dans le mélange de thébaïne et d'acide sulfurique, et on obtiendra la même couleur rouge observée ; couleur qui, vue en couche mince, donne un reflet safrané. La narcotine, elle, ne rougit pas immédiatement, elle reste jaune ; mais par l'agitation et le temps elle passe au rouge. Enfin, on peut encore remplacer l'oxigène par l'air atmosphérique : l'expérience, dans ce cas, réussit mieux qu'avec l'oxigène et moins bien qu'avec le pro-

toxide d'azote : d'où il faut conclure que l'azote prend part au phénomène.

Je vais donner, d'après ces expériences, le tableau de coloration que présentent les matières de l'opium, lorsqu'elles sont agitées dans un flacon avec l'acide sulfurique et l'air. L'acide nitrique oxidant tout-à-coup, il n'est pas aussi facile de suivre la marche de l'opération. Toutefois, je donnerai aussi les résultats colorés de son action.

Pour faire l'opération, on prend un flacon de 4 onces, on introduit environ 6 grains de la substance avec demi-once à peu près d'acide sulfurique contenant de l'acide nitrique, et on agite fortement. D'abord, la couleur n'est pas très foncée ; mais elle se développe après quelques minutes de contact. En opérant ainsi, on remarque que :

La thébaïne. rougit à l'instant même en se fonçant de plus en plus par le temps ; qu'elle présente un reflet jaunâtre lorsqu'on l'examine en couches minces.

La narcotine jaunit d'abord, reste 7 à 8 minutes avec cette couleur, puis devient rouge.

La codéine.. prend au moment de l'expérience une couleur verte très faible, qui passe au vert violacé au bout de quelque temps.

La morphine prend presque immédiatement une couleur vert-russe.

La méconine ne bouge pas d'abord, mais après 24 heures de contact, elle fait prendre au mélange une superbe teinte rose.

La narcéine se colore immédiatement en rouge d'acajou à peu près.

En opérant avec l'acide sulfurique qui ne contient que des traces d'acide nitrique, on remarque que :

La morphine donne une couleur brunâtre,
La codéine, une couleur verte,
La thébaïne, une couleur jaune-rosée,
La narcotine, rouge de sang,
La méconine, jaune de curcuma d'abord, puis rouge,
La narcéine, couleur chocolat.

Ainsi la narcotine et la thébaïne ont beaucoup d'analogie par les couleurs qu'elles donnent, la morphine et la codéine à leur tour se rapprochent par le même phénomène.

Ces faits, si je ne m'abuse, me paraissent bien dignes d'attention, et me font entrevoir de bien grandes questions. Ne parlent-ils pas en effet en faveur de la non-préexistence des matières colorantes dans les substances d'où on les extrait, comme l'ont pensé et écrit plusieurs chimistes de beaucoup de mérite, et qu'elles sont le résultat d'une oxidation particulière ultérieure. Ne paraissent-ils pas s'accorder avec les dernières et intéressantes observations que M. Robiquet a publiées sur l'orcine ? Ne paraissent-ils pas prouver surtout que la formation de l'alizarine est due à un phénomène absolument pareil, puisque cette matière s'obtient du charbon sulfurique de garance ? Ces faits enfin ne font-ils pas espérer que l'on obtiendra des matières analogues à l'alizarine, si ce n'est l'alizarine elle-même, en traitant par des moyens de ce genre toutes sortes de bois, écorces ou racines ; car je ne vois pas pourquoi la garance, la narcotine, la thébaïne feraient exception, et pourraient

seules produire des matières colorées et cristallisables.

A la suite de ces idées se présentent encore celles-ci : ces matières ainsi traitées après une réaction convenable, peuvent-elles s'isoler, apparaître avec tous les caractères d'une substance pure, et alors conservent-elles des propriétés alcalines, acides, neutres ou colorantes?

Lorsque ces matières ont été dissoutes dans l'acide sulfurique, qu'elles ont été abandonnées ainsi à l'air pendant quelque temps, qu'elles ont pris enfin l'aspect incontestable d'uue substance colorante, qu'on vienne à y ajouter de l'eau, souvent la couleur s'évanouit ; en versant alors un alcali, on précipite une matière particulière. Ce sont toutes ces réactions, ces matières, l'action des gaz azotés, seuls, ou à l'aide d'autres agens, des acides concentrés que je fais réagir dans différentes conditions sur quelques substances organiques, qui occupent depuis quelque temps mes momens de loisir. Si j'obtiens de mes recherches des faits utiles à la science, je m'empresserai de les mettre au jour.

Si j'ai consigné tous ces faits dans ce mémoire, c'est que j'ai vu qu'ils pouvaient servir à distinguer les matières que l'on retire de l'opium ; et que j'ai pensé, qu'en les présentant comme réactifs, j'augmenterai nos moyens d'analyse.

J'arrive maintenant à la question de la préexistence des matières contenues dans l'opium : ici, je ne puis douter un seul instant de la préexistence de la narcotine, puisque, en traitant le marc d'opium par l'éther, ou l'opium lui-même, on enlève cette substance et du caoutchouc. Nous ne pouvons non plus douter de la préexistence de la morphine, car nous avons publié,

M. Pelletier et moi, des réactions de pile, qui ne permettent plus de supposer la formation de cet alcali sans l'influence alcaline; mais il reste à savoir si la narcéïne, la méconine, la thébaïne, sont des substances de transformation ou des substances préexistantes. Je n'oserai répondre de la thébaïne; mais, quant à la méconine et à la narcéïne, je suis enclin à penser qu'elles existent dans l'opium, et je me fonde sur ce que j'emploie un procédé, sinon direct, du moins qui n'occasione pas ou qui ne peut occasioner de grandes réactions.

Mais il n'en est pas de même de la codéïne, que j'ai toujours regardée comme une substance de transformation. M. Robiquet, lui, ne l'a jamais pensé; il se fonde, comme moi, sur ce qu'elle s'extrait par un procédé direct. Lisons dans son beau mémoire l'article qui a trait à cette question.

« Voilà donc encore une nouvelle substance trouvée dans l'opium; et on m'excusera, sans doute, si, par une prédilection bien naturelle, je la considère comme plus importante que la *plupart des autres*. Au reste, on en jugera par les motifs que je vais exposer. »

Il est facile, en se reportant à l'époque de ce travail, de comprendre qu'ici M. Robiquet a voulu parler de la méconine et de la narcéïne; mais, ce qui me fait plaisir, c'est que je ne crois pas avoir écrit nulle part que la méconine était une substance importante; cependant, elle a été le sujet d'un long travail plein de faits, qui a mérité les suffrages de l'académie des sciences. Poursuivons les idées de M. Robiquet :

« Je rappellerai d'abord que ce nouveau produit est

obtenu directement et sans avoir passé par toutes les filières qui autorisent à craindre une altération plus ou moins profonde : elle marche de pair avec la morphine, et son extraction n'offre aucune difficulté ; on ne voit donc nulle raison pour émettre plus de doute sur la préexistence de l'une que de l'autre ; de plus, elle est alcaline, etc. » Nous ne pourrons analyser ce paragraphe, qu'après avoir mis en présence le procédé qui donne la méconine avec celui qui donne la codéïne.

J'ai dit que, pour extraire la méconine, on sépare d'abord la morphine par l'ammoniaque ; qu'ensuite, on concentre les liqueurs, qu'on les abandonne pendant quelque temps pour obtenir des cristaux, que l'on exprime et traite par l'éther pour enlever la méconine. Certes, je ne vois ici aucune action brusque, aucun réactif énergique, si ce n'est l'ammoniaque que je n'ai point recommandé de mettre en excès.

Comment M. Robiquet extrait-il la codéïne ? Il emploie d'abord un sel *caustique* (muriate de chaux) ; il obtient par ce moyen du muriate de morphine mélangé de codéïne, qu'il purifie un grand nombre de fois, puis, il décompose par l'*ammoniaque* : la morphine se précipite en partie, et la solution contient de la codéïne, de la morphine, de l'ammoniaque, combinées à l'acide muriatique à l'état de sel triple ; il concentre jusqu'à signe de cristallisation, il ajoute de la *potasse caustique* en *excès*, et il *chauffe ;* alors seulement se présente une sorte d'huile, qui, en s'emparant de l'eau, se transforme en cristaux de codéïne que l'on reprend par l'éther ou par l'alcool.

Si on m'a bien suivi, on a dû remarquer, comme

moi, que M. Robiquet a fait erreur quand il a écrit que son procédé était direct. Certes, si c'est là un procédé direct, je puis bien dire que la méconine s'extrait par voie mécanique. C'est là ce que M. Robiquet appelle ne pas faire passer une substance par toutes les filières des métamorphoses, l'influence tout à la fois du *chlorure de calcium*, de l'*ammoniaque*, de la *potasse caustique en excès, de la chaleur*. Pour moi, je trouve dans ces agens une action bien plus que suffisante pour opérer des transformations.

Ceci est d'ailleurs si vrai, que la simple action de l'eau bouillante transforme l'asparagine en aspartate d'ammoniaque, que l'urée subit une décomposition complète sous l'influence de l'alcali, ainsi que tous les corps de l'intéressante classe des amides. Enfin, pour citer une expérience analogue à celle qui donne la codéïne, je dirai que du muriate de narcotine décomposé par de la potasse caustique en excès et chauffé avec elle, présente des phénomènes singulièrement analogues à ceux qu'offre la codéine : il se produit, comme dans ce cas, une matière huileuse particulière soluble dans l'eau; mais, je dois le dire, il ne se forme pas de codéïne. Je parlerai plus tard de cette action qui rentre dans celles que j'ai annoncées plus haut. Ainsi, je crois donc, à en juger par le procédé seul, que la codéïne est une substance de transformation; et, envisagée sous ce point de vue, elle présente le plus grand intérêt et gagne en importance.

Analyse de l'opium d'après le procédé de Grégory.

Dans les moyens que je vais exposer maintenant pour

retirer les substances qui sont décrites dans ce mémoire, je m'abstiendrai d'entrer dans de trop longs détails, car c'est une analyse si connue, qu'un tableau suffira pour me faire comprendre.

On épuise, comme de coutume, l'opium par l'eau froide, on passe et on concentre jusqu'à 10°, environ, en hiver : on peut arriver jusqu'à 15 et même au-delà, en été; on ajoute du chlorure de calcium en dissolution, à peu près 2 onces par livre d'opium, on fait bouillir et on laisse refroidir pour faire cristalliser; lorsque le tout s'est pris en masse , on soumet les cristaux à la presse. Abandonnons-les un instant et occupons-nous des liqueurs. Ces cristaux contiennent la codéïne et la morphine unies à l'acide chlorhydrique.

Les liqueurs qui sont très noires, de consistance sirupeuse, contiennent les substances suivantes :

Biméconate de chaux,
Morphine pure,
Narcéine,
Thébaïne,
Méconine,
Narcotine pure.

Pour séparer ces matières les unes des autres, on rapproche ces liqueurs jusqu'à consistance de mélasse, et, pour les débarrasser d'une énorme quantité d'une substance noire particulière, que l'on appelle improprement grasse, on les étend d'eau acidulée avec l'acide hydrochlorique. Cette addition amène la matière à la surface du liquide sous forme de réseau très épais que

l'on enlève avec une écumoire. Comme je m'en suis assuré, elle contient beaucoup d'ulmine, sans doute, ce que M. Pelletier appelle acide brun. Les liqueurs ainsi clarifiées, on verse de l'ammoniaque, qui occasione un dépôt noir, contenant :

Morphine,
Thébaïne.

On dessèche ce dépôt, on le pulvérise et on le traite par l'éther bouillant. La thébaïne, quoique peu soluble dans ce liquide, se dissout. On distille l'éther pour avoir la thébaïne qui se présente dans la cornue sous forme de petits cristaux roussâtres ; on les purifie en les dissolvant dans l'alcool et le charbon animal. Enfin, pour avoir cette substance parfaitement cristallisée, on la dissout dans l'éther qu'on abandonne à l'évaporation spontanée. C'est celle qui a été obtenue par ce procédé qui m'a servi aux expériences exposées plus haut.

Les liqueurs ammoniacales qui ont produit le précipité que je viens d'examiner, sont concentrées jusqu'en consistance de miel liquide et agitées fortement dans un flacon avec de l'éther. Ce liquide dissout la méconine presque blanche. En distillant l'éther, on obtient cette substance, que l'on reprend par l'eau bouillante pour la blanchir au charbon et la faire cristalliser en longues aiguilles prismatiques. Cette matière se purifie si bien, qu'une seule dissolution suffit.

Lorsqu'on ne veut pas obtenir les autres substances, il n'est pas nécessaire de passer par toutes ces réactions : il suffit, après avoir précipité l'infusion d'opium par le muriate de chaux, de concentrer les liqueurs et de les

traiter par l'éther directement : par ce moyen, on obtiendra même un peu plus de méconine.

Enfin, lorsque l'éther cesse d'agir, on décante le liquide noir ainsi épuisé, on l'abandonne quelque temps dans un endroit frais, où il se prend en masse cristalline; on l'exprime, puis on la traite par l'alcool bouillant : le produit que l'on dissout, dans ce cas, est la

Narcéine.

Mais il est bon de dire que, comme cette matière n'est pas soluble dans l'éther, et que les substances noires qui l'accompagnent sont solubles dans l'alcool, on éprouve quelques difficultés à l'obtenir; toutefois, en employant l'eau bouillante, on arrive à l'avoir très pure.

Je ne parle point ici de l'acide méconique, qui se trouve combiné à la chaux à l'état de biméconate de chaux; M. Robiquet a suffisamment traité cette question, et il est inutile que j'y revienne.

Quant au muriate double de morphine et de codéïne, on le dissout plusieurs fois dans l'eau bouillante, en le passant au charbon animal pour le décolorer ou le décomposer par l'ammoniaque, qui en précipite presque toute la morphine et laisse dans la solution la codéïne avec un peu de morphine combinée à l'acide hydrochlorique constituant alors le sel de Grégory. On purifie la morphine par les moyens connus de tous les chimistes.

La solution du sel triple est évaporée jusqu'à ce qu'elle paraisse vouloir cristalliser, puis, on y ajoute de la potasse caustique en excès, qui précipite la codéïne et retient en dissolution la morphine; on chauffe légèrement et on abandonne le tout pendant quelque temps; ordi-

nairement un jour. La codéïne, qui s'était d'abord montrée sous forme d'huile, s'hydrate et cristallise ; on la reprend, pour la purifier, par l'éther ou par l'alcool. Il est préférable de la redissoudre dans l'éther, parce que si elle contenait de la morphine, ce serait un moyen direct de l'en séparer.

Voilà, d'une manière rapide, la description des moyens propres à retirer les principes immédiats de l'opium. C'est en m'y conformant, que j'ai obtenu de 40 liv. d'opium

1 once de méconine,
1 once ½ codéine,
6 gros narcéine,
1 once thébaïne,
50 onces morphine.

Je n'ai point extrait la narcotine, qui se trouve être en grande partie dans le marc d'opium; cette substance est assez connue, et son extraction n'offre rien de difficile.

Dans ce tableau, la quantité de codéïne est au dessous de la quantité qui paraît se trouver dans l'opium, en supposant qu'elle y est toute formée; car, il paraît que M. Robiquet en extrait jusqu'à 5 onces par 100 liv. Cette différence tient très probablement à l'habileté de l'opérateur, et surtout à la grande habitude que M. Robiquet a acquise dans l'étude complète qu'il a faite de cette matière.

Faits relatifs à l'Histoire de l'Ether;

PAR J. LIEBIG.

L'analyse du phosphovinate de baryte que j'ai faite il y a quelque temps, m'a conduit à regarder l'acide de ce sel comme une combinaison d'acide phosphorique et d'éther. Une semblable conclusion doit aussi naturellement s'appliquer aux sulfovinates; mais les moyens que l'on a pris pour autoriser son admission dans cette classe de composés, n'ont servi qu'à faire voir qu'une partie de l'eau pouvait être enlevée par la chaleur sans décomposition. Pendant ce temps, M. Magnus, dans un travail qui lui est particulier, a prouvé que le sulfovinate de baryte est composé suivant la formule : $2\,SO^3\,EO + 2\,\dot{H}^2\,O + Ba\,O$, et est parvenu à lui enlever, à l'aide de la chaleur, la moitié de l'eau qu'il renferme; de sorte que ce sujet a paru définitivement éclairci. D'après les expériences qu'on avait faites jusque-là, on devait considérer le sel sec comme une combinaison d'acide sulfurique de baryte et d'alcool.

A cause d'une petite différence dans les nombres de mon analyse du sel de baryte et ceux de M. Magnus, j'avais dû antérieurement soumettre ce sel à de nouvelles recherches; elles n'ont point été publiées parce que leur résultat était parfaitement d'accord avec ceux de M. Magnus. Je veux le rapporter ici parce qu'il servira plus tard de base à l'exposition de ma théorie des éthers.

Sulfovinate de baryte.		Acide carbonique.	Eau.
1,900 gr.	ont donné	0,800	0,500
2,000		0,860	0,635
2,500		1,040	0,690
6,400		2,700	1,825

Laissant de côté la détermination antérieure de la baryte, ce sel renferme

Sulfate de baryte.......	54,98
Acide sulfurique.......	18,89
Hydrogène carboné.....	13,52
Eau..................	12,51

Correspondant à la formule

$SO^3 + BaO$.....	=	54,97
SO^3.............	=	18,89
$4CH^2$.............	=	13,41
$3H^2O$.............	=	12,79

On voit que cette formule est la même que celle que M. Magnus a déduite de ses analyses. Plus récemment, M. Marchand a fait connaître des expériences sur la quantité d'eau que renferme le sulfovinate de baryte, qui paraissent mettre fin à tous les débats qui ont été élevés sur ce sujet. Ce travail présente un double intérêt; d'un côté il prouve l'analogie qui existe dans la composition des sulfovinates et des phosphovinates, et de l'autre il montre d'une manière bien frappante combien, dans les recherches analytiques, on a, en général, peu de raison de recourir aux moyens les plus compliqués avant d'avoir essayé les plus simples; il a

trouvé en effet que les sulfovinates perdent leur eau avec la plus grande facilité dans le vide au dessus de l'acide sulfurique, à la température ordinaire. Ses résultats sont les suivans :

Les sulfovinates de chaux, de baryte et de soude sont représentés dans leur composition par la formule $2\,SO^3 + BaO\ (CaO,\ NaO) + EO + 2\,Aq$; les deux atomes d'eau peuvent être soustraits par la pompe pneumatique, de sorte que le sel sec revient à une combinaison de 2 at. acide sulfurique, 1 at. base et 1 at. d'éther.

Le sel de potasse ne renferme pas, au contraire, d'eau de cristallisation ; M. Marchand a prouvé par la détermination du sulfate de potasse et par la combustion avec de l'oxide de cuivre, que ce sel, à l'état cristallisé, renferme de l'éther. Le sel de soude fond de 90 degrés à 100 degrés, sans se décomposer ; il perd alors la moitié de son eau de cristallisation, c'est-à-dire exactement autant que le sel de baryte dans les mêmes circonstances.

Ces résultats étaient trop importans pour la théorie de l'éthérification pour ne pas m'empresser de répéter directement les expériences de M. Marchand, afin d'en confirmer l'exactitude. Je me servis de sulfovinate de chaux, d'une beauté et d'une pureté remarquables ; je réduisis ce sel en poudre fine, et l'exposai à l'air jusqu'à ce qu'elle eût entièrement perdu son état d'agrégation.

1,005 gr. de sel desséché à l'air ont donné 0,424 de sulfovinate de chaux.

2,074 gr. de sel desséché à l'air ont donné 1,108 d'acide carboniqueet 0,800 d'eau.

Le sel se compose par conséquent, en cent parties, de

Sulfate de chaux......	42,18	
Acide sulfurique......	24,61	
Carbone	14,71	éther.
Hydrogène	2,99	éther.
Oxigène	4,81	éther.
Eau................	11,71	

On en tire par le calcul la composition théorique suivante :

$SO^3 + CaO$... =	41,79	
SO^3........... =	24,43	
$4C$............. =	14,90	= 1 at. éther.
$10H$............ =	3,04	= 1 at. éther.
O.............. =	4,87	= 1 at. éther.
$2Aq$............ =	10,96	

1,467 de sel desséché à l'air, ont perdu dans le vide au dessus de l'acide sulfurique 0,165 grammes d'eau, qui correspondent à 11,2 pour cent. Ce résultat s'accorde on ne peut mieux avec celui du calcul et des expériences de M. Marchand.

0,974 grammes de sel desséché sur l'acide sulfurique ont aussi laissé après calcination 0,461 de sulfate de chaux, ou 47,32 pour cent. D'après le calcul 100 parties auraient dû donner 46,91 de sulfate de chaux. On peut être bien convaincu d'après cela que, relativement à la composition des sulfovinates, les expériences de M. Marchand doivent être regardées comme décisives.

Le sulfovinate de potasse sec et cristallisé ne perd rien de son poids lorsqu'on le place sous la machine pneu-

matique. Les cristaux conservent leur transparence et leur éclat. Le sel, ainsi que M. Marchand l'a observé, ne renferme point d'eau de cristallisation, et doit être considéré comme une combinaison d'acide sulfurique, d'éther et de baryte. Il est hors de doute qu'il n'aurait jamais existé le moindre dissentiment sur l'acide sulfovinique, si les chimistes s'étaient renfermés, dès le principe, dans le cercle de leurs expériences. Ces expériences sont donc une parfaite confirmation de l'analyse du sulfovinate de chaux que Sérullas a fait connaître. On voit que si un bon travail reste long-temps méconnu, cela ne peut être pour toujours. M. Marchand met en doute la formation d'alcool dans la distillation du sulfovinate de potasse avec de la chaux vive; cette expérience que M. Mitscherlich rapporte dans son traité n'en est pas moins un fait bien exact; mais il est tout aussi certain qu'il se forme, en même temps que l'alcool, de l'huile de vin et du sulfate neutre d'hydrogène carboné de Sérullas. Si l'on mêle du sulfovinate de potasse avec de l'hydrate de chaux, et que l'on ne chauffe pas au dessus de 200°, on n'obtient que de l'esprit de vin, sans que le mélange se noircisse. Si on se sert de chaux vive au lieu de chaux hydratée, la distillation donne un liquide qui, mêlé avec de l'eau, laisse précipiter du sulfate d'huile de vin; et si l'on donne dès le commencement une forte chaleur, le mélange se noircit, et l'on obtient du gaz oléfiant en même temps que l'esprit de vin et le sulfate d'huile de vin. La formation de l'esprit de vin s'explique facilement par la composition du sulfate d'huile de vin : ce corps renferme deux atomes d'acide sulfurique et de plus $8\,C + 18\,H + O$; en ajoutant à

cette expression celle d'un atome d'éther, $4C + 12H + 2O$ on obtient $12C + 30H + 3O$, c'est-à-dire 3 atomes d'éther.

Le sulfovinate de chaux se comporte exactement comme le sel de potasse. En le distillant, à l'état anhydre, avec de la chaux vive, on obtient de l'alcool et du sulfate d'huile de vin; mais s'il est à l'état cristallisé, on n'obtient que de l'alcool.

En partant de la composition de l'acide sulfovinique, j'ai été conduit à quelques expériences qui, si elles ne sont pas précisément bien importantes et bien nouvelles, méritent, pour leur élégance, d'être présentées dans un cours. Si l'on distille à une douce chaleur un mélange de 5 parties de sulfovinate de chaux cristallisé et d'une partie d'acide acétique, tel qu'on l'obtient par l'acide sulfurique de l'acétate de plomb desséché, on recueille une grande quantité d'éther acétique le plus pur possible; il n'a point de réaction acide, et si on l'agite avec son volume d'eau, son volume ne diminue que de 1/6; de sorte qu'on peut en conclure qu'il ne contient pas de traces d'esprit de vin.

En distillant 5 parties de sulfovinate de potasse avec 5 parties d'acide sulfurique qu'on a étendues d'une partie d'eau, on obtient de l'éther parfaitement pur. Cette expérience est la preuve la plus évidente, que dans la décomposition de l'acide sulfovinique, à une haute température, il se forme de l'éther, et que c'est lui qui le fournit dans l'opération ordinaire de sa préparation. Hennel a fait anciennement cette expérience et en a tiré les mêmes conclusions.

On obtient également de l'éther acétique pur en chauf-

fant de l'acide phosphovinique concentré avec de l'acétate de potasse.

Acide éthérosulfurique. On sait qu'en combinant de l'acide sulfurique anhydre avec de l'alcool ou de l'éther, M. Magnus a découvert deux nouveaux acides qui ont la même composition; l'un d'eux se décompose très facilement par la chaleur, et fournit un autre acide dont la stabilité est de beaucoup plus grande. Dans le dessein de découvrir si ces deux acides éthérosulfuriques n'ont pas une composition semblable à celle des acides hypobenzoylosulfuriques que M. Mitscherlich a découverts, j'ai fait quelques expériences que je vais rapporter.

Lorsque l'on fait passer de l'acide sulfurique anhydre dans de l'alcool en excès, on ne peut empêcher qu'il ne se forme de l'acide sulfovinique avec de l'acide éthérosulfurique; si le liquide ayant été tenu aussi froid que possible, est mêlé avec de l'eau et saturé avec du carbonate de baryte, on obtient un mélange de sulfovinate de baryte et du nouvel éthérosulfate de cette même base. Au lieu d'alcool, j'ai employé de l'éther pur; et comme, ainsi que M. Magnus l'a remarqué, il se forme dans cette opération une quantité considérable d'huile de vin, laquelle, par sa dissolution dans l'eau, fournit également de l'acide sulfovinique, il est facile de concevoir que l'on ne pourrait jamais obtenir purs les nouveaux sels de baryte, lors même qu'on éviterait toute élévation de température. Je vais décrire la marche que j'ai suivie comme étant avantageuse dans la préparation de ces composés; je commencerai par cet acide éthérosulfurique et ses combinaisons qui se distinguent des autres par leur stabilité et une décomposition moins facile. De l'éther a

été saturé à 0°, d'acide sulfurique anhydre; on n'a pu cependant empêcher qu'il ne se produisît de l'acide sulfureux. La liqueur sirupeuse a été mêlée avec un volume d'éther égal au sien; puis on y a ajouté quatre fois son volume d'eau; par quoi l'éther s'est séparé de la liqueur, et avec lui, en grande partie, l'huile de vin qui y est soluble. Le liquide aqueux et acide a été ensuite mis en ébullition pendant trois heures, en remplaçant constamment l'eau qui s'évaporait. Il s'est dégagé au commencement de l'ébullition, de l'éther et de l'acide sulfureux, et plus tard de l'esprit de vin. On a continué la distillation jusqu'à ce que l'on ne reconnût plus à l'odeur, la moindre trace d'alcool. Le liquide brunâtre a été saturé de carbonate de baryte, séparé du sulfate de cette base et évaporé. Après avoir été réduit à la moitié de son volume, on remarqua à sa surface la formation d'une pellicule cristalline, et en le laissant refroidir à cet instant, il s'en déposa des flocons cristallins, absolument insolubles dans l'alcool; on les sépara du reste du liquide en l'étendant de son volume d'alcool, et filtrant. Après la séparation de ces cristaux, le liquide évaporé jusqu'à la consistance d'un sirop clair et abandonné à lui-même, donna des cristaux réguliers, demi-transparens qui possédaient toutes les propriétés d'une combinaison très pure d'acide iséthionique et de baryte. En éliminant cette base avec précaution, on obtient aisément l'acide iséthionique; il ne se décompose point dans l'eau bouillante lorsqu'il est peu concentré, on peut l'évaporer jusqu'en consistance sirupeuse; sa saveur est très acide, et en prolongeant sa concentration, la chaleur le décompose.

Iséthionate de baryte. Exposé dans le vide au dessus

de l'acide sulfurique concentré, ses cristaux réduits en poudre fine ne perdent rien de leur poids ; ils fondent à la température de l'acide sulfurique bouillant sans rien perdre ; une température plus haute les décompose sans dégagement d'acide sulfureux ; on remarque une odeur très désagréable, en même temps que le sel se noircit et se boursouffle considérablement. M. Magnus ayant analysé ce sel avec beaucoup de soin, je me suis contenté, pour vérification, de déterminer la baryte dans le sel à l'état sec. Son grand boursoufflement rend la combustion impraticable, mais elle se fait très facilement en ayant soin d'humecter le sel avec un peu d'acide sulfurique concentré. De cette manière, on a obtenu en brûlant 0,448° de sel, 0,270 de sulfate de baryte qui en représentent 60,26 pour cent. Une seconde et une troisième épreuve ont donné un résultat absolument semblable. La composition est donc exactement telle que M. Magnus l'a donnée.

Sel de cuivre. Le sel de cuivre correspondant a été préparé au moyen de celui de baryte dont on vient de parler, en le décomposant avec du sulfate d'oxide de cuivre. La liqueur verte évaporée, puis abandonnée à elle-même à une douce chaleur, donne des octaëdres remarquablement réguliers et transparens, de couleur de vert de mer, et qui ne s'altèrent point à l'air. De 100 à 130°, ils deviennent blancs sans s'effleurir, et d'après plusieurs analyses très concordantes, ils renferment de 10,3 à 10,5 centièmes d'eau.

1,343 gr. de sel anhydre ont donné par la combustion avec de l'oxide de cuivre, 0,394 d'eau, et 0,746 d'acide carbonique ; ce qui fait en 100 parties :

15,3572 carbone,
3,2588 hydrogène.

En le supposant composé suivant la formule $S^2 C^4 H^{10} O^7 + Cu O$, il doit fournir 15,5 de carbone, et 3,17 d'eau, nombres qui s'accordent assez avec la théorie, pour qu'on ne puisse mettre en doute l'exactitude de cette formule. Le sel cristallisé contient donc 2 atomes d'eau.

Sel de potasse. Ce sel, préparé comme celui de cuivre, est, de tous les sels que fournit cet acide, celui qui cristallise le plus facilement.

On l'obtient en prismes rhomboïdaux et en feuilles très larges et transparentes, à l'air et dans le vide au dessus de l'acide sulfurique, et à 200° de chaleur, elles ne perdent rien de leur poids.

0,475 de sel de potasse ont donné 0,250 de sulfate de potasse; 1,5243 ont donné aussi 0,816 d'acide carbonique et 0,419 d'eau. Par conséquent 100 de sel contiennent :

14,802 carbone,
3,054 hydrogène,
52,63 sulfate de potasse.

D'après la formule $S^2\, 4\, CH^{10}\, O^7 + KO$, on aurait 52,89 de sulfate de potasse, 14,84 de carbone, et 3,02 d'hydrogène. L'accord du résultat de l'expérience et de la théorie est parfait.

Si l'on chauffe le sel de potasse de 300 à 350° environ, il fond en un liquide clair et incolore, qui, après le refroidissement, se prend en une masse fibreuse semblable extérieurement à de la porcelaine; il ne diminue

point de poids, il est soluble dans l'esprit de vin : une dissolution saturée à chaud donne en se refroidissant des cristaux abondans.

Acide éthionique.

Si, d'après M. Magnus, on sature à une basse température de l'alcool ou de l'éther pur, d'acide sulfurique anhydre, et qu'après avoir étendu d'eau et neutralisé également à froid avec du carbonate de baryte, on évapore la liqueur sous la machine pneumatique, on obtient un autre sel de baryte qui est moins soluble dans l'alcool, et ne se présente point en cristaux réguliers et appréciables. D'après M. Magnus, ce sel contient un des acides isomériques précédens. D'après les recherches auxquelles je l'ai soumis, je crois que c'est un mélange de ce qu'on appelle iséthionate de baryte avec du sulfovinate et un nouveau sel de cette base. La présence de ce dernier a été la cause pour laquelle, dans l'analyse de M. Magnus, la quantité de baryte s'est trouvée un peu trop forte et celle de carbone trop petite de 1 pour cent, relativement à la composition théorique.

La liqueur saturée avec du carbonate de baryte a pu, dans mes expériences, être évaporée à chaud sans se décomposer; mélangée à l'état concentré avec de l'esprit de vin, elle s'est prise en une masse blanche, molle, qui, après un lavage à l'alcool et la dessiccation, est devenue pulvérulente. Il est d'ailleurs surprenant que ce sel puisse être chauffé et décomposé dans un creuset de platine sans se boursouffler comme d'ordinaire. Desséché sous la pompe à air et calciné après avoir été plusieurs

fois humecté d'acide sulfurique, il a laissé de 61,2 à 61,4 de sulfate de baryte. A 100°, il ne perd rien de son poids ; de 130 à 150° on a remarqué une odeur d'acide sulfurique ou d'huile de vin ; il s'est dissous après cela dans une petite quantité d'eau en laissant un résidu insignifiant.

Après l'avoir chauffé à 150° on l'a brûlé ; il a laissé de 64 à 64,4 pour cent de sulfate de baryte.

En analysant le sel desséché sous la machine pneumatique, M. Magnus a obtenu :

42,162	acide sulfurique,
40,252	baryte,
11,438	carbone,
2,467	hydrogène,
3,681	oxigène.
100,000	

La formule $2 S O^3 + Ba O + C^4 H^{10} O$ donnerait

41,292	$S O^3$,
39,421	$Ba O$,
12,596	C,
2,572	H,
4,119	O.
100,00	

On voit facilement qu'il n'y a pas un seul de ces nombres qui s'accorde avec ceux de l'analyse. Il faudrait plus d'hydrogène, plus de carbone, moins d'acide sulfurique et moins de baryte. Ce sel paraît donc être mélangé avec un corps qui contiendrait plus de soufre,

plus de baryte, et moins de carbone et d'hydrogène que le sel pur. J'ai dit précédemment que l'on peut isoler ce corps, en délivrant l'acide avant que de le neutraliser avec de la baryte, de tout ce qu'il renferme d'acides sulfureux et sulfovinique, par une ébullition soutenue.

L'acide bouilli est neutralisé avec du carbonate de baryte, et la dissolution évaporée; bien avant que l'iséthionate de baryte ne cristallise, on voit se former dans le liquide des cristaux aciculaires; et en le laissant alors lentement refroidir, le nouveau sel s'en sépare en cristaux; la séparation est plus parfaite, si l'on ajoute son volume d'alcool à la liqueur, car le sel y est tout à fait insoluble.

Après avoir lavé ce sel avec de l'alcool, et l'avoir dissout dans 40 parties d'eau bouillante au moins, on l'obtient par refroidissement parfaitement pur, et en écailles quadrangulaires et brillantes, tout à fait semblables à du chlorate de potasse. Elles ne s'altèrent point à l'air ni à une température de 200°. Au dessus de ce point, il s'en dégage de l'eau, de l'acide sulfureux et du soufre; il reste un mélange de sulfite et de sulfate de baryte; on voit à peine que la matière se soit charbonnée.

Humecté d'acide sulfurique et calciné, ce sel laisse de 68,8 à 67 pour cent de sulfate de baryte. Brûlé avec du salpêtre et du carbonate de potasse, et décomposé avec une quantité suffisante d'acide nitrique et de chlorure de barium, 100 parties en ont donné 200 de sulfate de baryte. Ce n'est ni de l'hyposulfate ni de l'hyposulfite de baryte. Je ne l'ai point soumis à de plus amples recherches.

En voici cependant une analyse;

1,017 du nouveau sel ont fourni 0,165 d'eau et 0,132 d'acide carbonique,

0,9196 ont donné à 14° et à $27^p,4',7$ bar., 58,8 c. c. d'acide carbonique.

Résultats qui correspondent exactement à la formule suivante :

2 at.	soufre.........	402,330	18,515
7	oxigène........	700,000	32,212
1	carbone.......	76,437	3,517
6	hydrogène.....	37,438	1,722
1	baryte.........	956,880	44,033
		2173,085	100,000

L'existence de ce sel dans l'éthionate de baryte, ou, si l'on veut, la formation de l'acide qu'il renferme par l'ébullition de l'acide éthionique, rend inadmissible la conclusion qui tendrait à en faire deux sels isomériques, et par conséquent nous [illegible]ons qu'il n'y a qu'un seul acide éthérosulfurique.

Considérations générales sur la constitution de l'acide éthérosulfurique.

Les acides sulfovinique et éthérosulfurique sont isomériques, si l'on veut tirer une conséquence de la composition de leurs sels. On peut à peine élever un doute sur le genre de combinaison qui retient l'éther dans ces deux composés : dans le premier, l'acide sulfurique et l'éther y entrent comme tels ; c'est un sel acide capable de se combiner à d'autres bases ; dans l'acide éthérosulfurique, au contraire, il n'y a plus d'acide sulfurique, et l'on ne

saurait en retirer de l'éther. L'expérience suivante est propre à diriger l'opinion que nous devons nous former sur la constitution de l'acide éthérosulfurique.

Si l'on fait fondre de l'éthérosulfate de potasse avec de l'hydrate de potasse, il se décompose sans se noircir, se boursouffle considérablement et laisse dégager de l'hydrogène pur. Si l'acide sulfurique dans sa combinaison avec l'éther n'a point éprouvé d'altération dans sa composition, la masse fondue doit contenir du sulfate de potasse; c'est ce qui est arrivé en effet, mais elle contenait aussi du sulfite de potasse. 100 parties d'éthérosulfate de potasse après avoir été fondues avec l'hydrate de potasse, saturées avec de l'acide hydrochlorique et précipitées par le chlorure de barium, donnent une quantité de sulfate de baryte correspondante à 52,75 de sulfate de potasse; on en obtient la même quantité par la simple calcination du sel, tandis qu'en le brûlant avec du salpêtre et du carbonate de potasse on obtient le double d'acide sulfurique. On doit donc admettre que dans tous ces sels, car tous les autres se comportent avec l'hydrate de potasse comme celui de potasse, la moitié de l'acide sulfurique y est contenu comme tel, et l'autre, comme acide sulfureux; ou ce qui revient au même, que l'acide éthérosulfurique renferme de l'acide hyposulfurique.

Lorsque l'on fond de l'hyposulfate de potasse avec de l'hydrate de cette base, il se décompose de la même manière, mais sans dégagement d'hydrogène; la masse fondue renferme un mélange de sulfate et de sulfite de potasse; si on l'arrose d'acide hydrochlorique, il se dégage une grande quantité d'acide sulfureux.

L'éther et l'acide sulfurique anhydre se décomposent donc comme il suit : Un atome d'oxigène de deux atomes d'acide sulfurique, et deux atomes d'hydrogène de l'éther, forment de l'eau : cette eau n'est point éliminée dans la combinaison de l'acide avec la potasse, la baryte et l'oxide de cuivre, mais elle entre dans la composition du sel. Cette réaction est absolument semblable à celle que les belles expériences de M. Mitscherlich nous ont fait voir dans le benzoyle ; et nous devons maintenant changer le nom de l'acide éthérosulfurique en celui d'étherhyposulfurique (ou hypéthérosulfurique). L'acide sulfonaphtalique a sûrement une composition analogue.

La manière dont se comporte l'éther vis-à-vis de l'acide sulfurique anhydre est de plus une preuve tout-à-fait décisive que l'éther n'est pas un hydrate de gaz oléfiant ; car il est impossible d'admettre que l'eau soit contenue comme telle dans l'éther lorsqu'on voit se former de l'eau dans l'expérience précédente, aux dépens de l'acide sulfurique et de l'éther.

(*Liebig's Ann. de Pharm.*, janvier 1835.)

Sur la Fusibilité de quelques Silicates de Glucine, de Lithine et de Zircone ;

PAR M. P. BERTHIER.

Beaucoup de silicates sont inattaquables par les acides ; mais les silicates très basiques, quelle que soit la nature des bases, sont tous décomposés par les acides forts. Pour

rendre attaquable par les acides un silicate qui résiste à leur action, ou les chauffe plus ou moins fortement avec un oxide basique employé en excès. On se sert ordinairement de la potasse ou de la soude, de la baryte ou de l'oxide de plomb, mais on emploie aussi la chaux, surtout pour les préparations, par raison d'économie. J'ai recherché quelle est la proportion de cette terre qui est nécessaire pour rendre solubles l'émeraude, le triphane et les zircons : je vais faire connaître mes expériences qui serviront en même temps de supplément à celles que j'ai publiées relativement à la fusibilité des silicates en général, dans mon traité des essais par la voie sèche.

L'émeraude de Limoges mêlée avec son poids de marbre blanc et chauffée dans un creuset brasqué à 150° pyrométriques, c'est-à-dire de la même manière qu'un essai de fer, éprouve une fusion complète et devient très liquide. La masse refroidie est compacte, vitreuse, transparente, incolore ou d'un gris de silex pâle, et nuancée seulement dans quelques parties d'une teinte verte claire, due sans doute à du chrome. Ce verre a à peu près la composition du silicate triple $G\ A\ C^4\ S^9$, composition que l'on peut exprimer ainsi $G\ S + 2\ A\ S + 2\ C^2\ S^3$. La matière pulvérisée, et mieux encore porphyrisée, est complétement et facilement attaquable par l'acide sulfurique et par l'acide muriatique, en formant gelée, et il est très aisé d'en extraire la glucine. Lorsque l'on fait fondre de l'émeraude avec du carbonate de chaux, dans le but seulement de préparer la glucine, il n'est pas nécessaire de se servir de creusets brasqués, et il est même préférable d'employer des creusets nus, parce que l'on peut alors opérer sur de plus grandes masses à la fois, sur-

tout si l'on a soin de tasser fortement la matière à fondre, à l'aide d'un pilon, quand on l'a introduite dans les creusets; mais il faut avoir soin de ne laisser ceux-ci au feu que pendant le temps suffisant pour que la fusion ait lieu, sans quoi il arriverait souvent qu'ils se perceraient et que le verre coulerait dans le fourneau.

Le triphane de Suède $L S^2 + 2 A S^2$ se fond en verre transparent à 150°; mais ce verre est inattaquable par les acides. Le même minéral mêlé avec 1,09 de carbonate de chaux, équivalant à 0,61 de chaux caustique, chauffé dans un creuset brasqué, donne un verre compacte, sans bulles, parfaitement transparent et incolore, et présentant à la surface quelques grenailles de fonte, très petites. Ce verre est complétement attaquable par les acides et donne, lorsqu'on le traite par l'acide sulfurique, 0,192 de sulfate de lithine, ce qui montre qu'il ne se volatise pas la plus petite trace de cet alcali. On peut donc employer ce procédé sans inconvéniens pour préparer la lithine. Le verre doit être composé de

Silice..........	0,412
Chaux.........	0,378
Alumine.......	0,158
Lithine........	0,055
	1,000

et il a pour formule $L \dot{S} + 2 A S + 3 C S$.

La lithine qui est intermédiaire par l'ensemble de ses propriétés entre les alcalis et les terres alcalines se rapproche donc de ces dernières par sa fixité. Les alcalis proprement dits, la potasse et la soude, sont au contraire telle-

ment volatils qu'il ne serait pas possible d'analyser avec exactitude les pierres qui les contiennent, en fondant ces pierres avec de la chaux à une haute température.

10 grammes de feldspath pur d'Elbogen en Bohême, employé comme *petunzé* dans une fabrique de porcelaine, ayant été fondus dans un creuset brasqué, à 150°, avec 10g de marbre blanc, équivalant à 5g54 de chaux, on a eu un culot qui n'a pesé que 14g50, tandis qu'il aurait pesé 15g54, s'il ne s'était rien volatilisé. Ce culot était vitreux, transparent, incolore et présentait à la surface quelques grenailles de fonte très petites. Les acides l'attaquaient aisément, et on y a trouvé 59 de potasse pour 641 de silice, tandis que la pierre contenait 0,164 de potasse et 0,641 de silice : d'où l'on voit que près des deux tiers de l'alcali se sont volatilisés pendant l'acte de la fusion avec le carbonate de chaux.

Le silicate $Z\ S$ constitue les zircons ou hyacinthes. Dans ces minéraux il est mélangé seulement d'une petite quantité de fer qui s'élève rarement à un centième. En chauffant dans des creusets brasqués à 150° des mélanges en proportions diverses de zircons d'Expailly, de quarz pur et de carbonate de chaux, il a été facile de préparer tous les silicates doubles de zircone que l'on a jugé à propos d'essayer.

J'ai employé les mélanges suivans :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Zircons.....	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Quarz......	1,6	3,3	6,7	10,0	16,7	33,4
Marbre.....	11,1	11,1	11,1	11,1	22,2	22,2

Qui donnent :

Silice......	0,280	0,341	0,440	0,509	0,345	0,511
Zircone.....	0,377	0,341	0,290	0,254	0,239	0,169
Chaux......	0,343	0,318	0,270	0,237	0,425	0,329
	$z^2c^2s^3$	zcs^2	zcs^3	zcs^4	zc^2s^3	zc^2s^6

	VII.	VIII.	IX.
Zircons......	10,0	10,0	10,0
Quarz........	26,7	10,1	23,4
Marbre......	22,2	33,3	33,3

Qui donnent :

Silice........	0,614	0,347	0,515
Zircone......	0,134	0,171	0,127
Chaux.......	0,252	0,482	0,358
	zc^2s^9	zc^3s^4	zc^3s^8

Le premier a produit une masse pierreuse blanche, opaque, sans éclat, fortement agglomérée et criblée de cavités comme une scorie.

Le second, une masse compacte, d'un blanc d'émail, opaque, à cassure luisante et présentant çà et là des indices de cassure lamelleuse.

Le troisième, une masse compacte sans bulles, en partie pierreuse, opaque, à cassure émaillée et en partie vitreuse, transparente, à cassure conchoïde et ayant un éclat diamantaire.

Le quatrième, une masse compacte, sans bulles, demi-vitreuse, assez semblable à un grès lustré, mais bien fondue.

Le cinquième, une masse pierreuse, compacte ou à

très petites bulles, dure, tenace, à cassure grenue mate, d'un gris pâle, et qui n'avait dû être que ramollie.

Le sixième, un verre compacte, sans bulles, homogène, transparent, d'un gris pâle, à cassure largement conchoïde et très éclatante.

Le septième, une masse pierreuse blanche, opaque, à cassure unie et luisante comme une porcelaine, et criblée de cavités arrondies comme une pierre ponce. Elle n'avait pas dû être complétement liquide : aussi renfermait-elle de petites grenailles de fonte dans son intérieur.

Le huitième est resté pulvérulent, ou s'est seulement légèrement aggloméré dans quelques parties.

Enfin, le neuvième s'est parfaitement fondu et a produit un verre compacte, sans bulles, homogène, transparent, enveloppé d'une croûte pierreuse opaque, d'un blanc d'émail.

Ces expériences montrent que la zircone joue dans la fusion des silicates à peu près le même rôle que l'alumine; mais qu'elle est moins fondante encore, ainsi qu'on pouvait le prévoir.

Dans ces essais la réduction de l'oxide de fer a toujours été complète; mais la fonte ne s'est portée en totalité à la surface des culots que dans les cas où la matière est devenue bien liquide. Cet indice est un excellent moyen de reconnaître le degré de liquidité d'une substance que l'on fait fondre et que l'on ne peut observer qu'après qu'elle s'est solidifiée.

Les silicates de zircone calcaires, dans lesquels la chaux se trouve dans la proportion du tiers au moins, sont attaquables par les acides et peuvent servir pour la prépara-

tion de la zircone. Mais les deux premiers étant ceux que l'on obtient en ajoutant aux zircons la moindre proportion de matière étrangère, sont les plus convenables pour cet usage. Comme le premier ne prend jamais une grande liquidité, le fer y reste mêlé en petites grenailles que l'on ne peut pas en séparer; mais le second se fondant parfaitement, toutes les grenailles viennent à la surface et il n'en reste pas de traces dans l'intérieur. Si donc on enlève avec précaution la croûte du culot à l'aide du marteau, ou si on le fait digérer dans l'acide muriatique ou dans l'eau régale avant de la concasser, jusqu'à ce que toutes les grenailles soient dissoutes, on se débarrasse assez aisément de la totalité du fer sans perdre une quantité notable de zircone.

On pourrait pour rendre les zircons attaquables par les acides se contenter de les chauffer avec leur poids de carbonate de chaux, sans addition de quarz. On formerait ainsi le silicate *Z C S*; mais comme ce silicate se ramollit à peine, si le mélange des matières n'était pas fait de la manière la plus intime, une partie des zircons échapperait à l'action de la chaux et resterait en pure perte avec la gelée de silice.

Lorsque l'on fond des zircons au creuset d'argent avec 4 à 5 fois leur poids de potasse à l'alcool, le mélange devient parfaitement liquide : en le délayant dans l'eau il ne se dissout que 0,05 de silice, tandis que les zircons en renferment 0,33 au moins, et le résidu bien lavé, pèse, après calcination 1,25; d'où l'on voit que c'est un silicate double de zircône et de potasse. Ce silicate se dissout bien dans l'acide muriatique.

J'ai préparé deux silicates de zircone et de plomb, en

fondant à la chaleur de 50° pyrométriques les mélanges suivans :

Zircons d'Expailly....	17^{gr},18	1 at.	17^{gr},18	2 at.
Litharge............	41 ,85	3	20 ,93	3

Qui donnent :

Silice..........	0,097	0,150
Zircone.........	0,194	0,300
Oxide de plomb..	0,709	0,550
	ZPS	Z^2PS^2

Le premier s'est fondu en pâte bien liquide qui s'est prise par refroidissement en une masse compacte homogène, d'un beau jaune, fortement translucide, à cassure cireuse luisante et ayant tout-à-fait l'apparence de la gomme gutte.

Le second ne s'est fondu qu'en pâte consistante. Néanmoins l'homogénéité de la matière prouve que la pierre avait été complétement attaquée. Le silicate refroidi était compacte, à cassure cireuse presque unie et peu luisante, opaque ou à peine translucide sur les bords mêmes ; couleur de cire jaune un peu olivâtre.

Les deux silicates sont complétement attaquables par les acides forts et peuvent très bien être employés, surtout le premier, pour la préparation de la zircone.

Lorsque pour préparer la zircone on fond des hyacinthes au creuset d'argent avec un alcali caustique, et qu'ensuite on sépare le fer en faisant digérer la zircone humide dans un hydrosulfate et après cela dans l'acide sulfureux, il arrive presque toujours que la terre prend une légère teinte verte après la calcination. Elle doit cette

coloration à une petite quantité d'oxide de cuivre, et cet oxide provient des creusets qui sont rarement fabriqués avec de l'argent absolument pur. Pour séparer complétement le cuivre de la zircone, il faut absolument avoir recours à l'hydrogène sulfuré. Lorsqu'on précipite une dissolution des deux bases par l'ammoniaque employée en grand excès, le précipité est d'un beau bleu de ciel, l'ammoniaque ne l'altère pas, et il reste bleu en se desséchant; mais par la calcination il devient d'un beau vert de carbonate de cuivre sans teinte de brun. C'est évidemment un zirconate de cuivre: on pourrait l'employer comme couleur si la zircone était moins rare. Lorsqu'on traite ce zirconate humide par le carbonate d'ammoniaque employé en proportion ménagée, il se dissout d'abord beaucoup plus d'oxide de cuivre que de zircone, mais on ne parvient jamais à décolorer le résidu. Si l'on fait bouillir la dissolution ammoniacale, le cuivre se précipite d'abord, mais on ne peut néanmoins pas parvenir à le séparer en totalité de la zircone par ce moyen, d'autant que la dissolution, incomplétement décomposée par l'ébullition, ne se clarifie pas par le repos, et qu'il est presque impossible de la filtrer.

Lorsque le zirconate de cuivre est en dissolution dans le carbonate d'ammoniaque, si l'on ajoute à la liqueur un léger excès d'hydrosulfate d'ammoniaque, et si on la laisse ensuite exposée à l'air, après l'avoir filtrée, jusqu'à ce qu'elle se soit complétement décolorée, tout le cuivre est séparé, et l'on a une dissolution de zircone dans le carbonate d'ammoniaque parfaitement pure.

On ne peut séparer l'oxide de cuivre de la zircone ni par l'acide oxalique ni par l'acide acétique.

Sur de nouveaux Chlorures et Brômures d'Hydrogène carboné;

PAR M. AUG. LAURENT.

Dans un mémoire précédent, j'ai fait connaître les propriétés et l'analyse de deux chlorures de naphtaline. Depuis, en examinant la réaction de divers agens sur ces deux composés, j'ai découvert de nouveaux corps formés de chlore, de brôme, de carbone et d'hydrogène. La théorie de leur préparation et leurs analyses m'ont conduit à examiner de nouveau les chlorures qui leur donnent naissance.

Le chlore, le brôme ou l'acide nitrique, en agissant sur la naphtaline ($C^{40}\ H^{16}$), lui enlèvent de l'hydrogène, et la font successivement passer par des combinaisons qui renferment $C^{40}\ H^{14}$, $C^{40}\ H^{12}$, $C^{40}\ H^{10}$, $C^{40}\ H^{8}$. Je termine les noms de ces diverses combinaisons par *a, e, i, o* lorsqu'elles renferment H^{14}, H^{12}, H^{10} ou H^{8}.

J'ai fait voir qu'en mettant le chlore en contact avec la naphtaline, il se dégageait de l'acide hydrochlorique, et qu'on obtenait deux nouveaux composés : le premier, huileux, ayant une formule hypothétique $C^{10}\ H^{4} + Cl$. Le second, solide, cristallisé, renfermant $C^{10}\ H^{3} + Cl^{2}$.

L'analyse de ce dernier m'avait laissé dans l'incertitude; car les nombres que j'avais obtenus pouvaient conduire à deux formules $C^{10}\ H^{3} + Cl^{2}$ et $C^{10}\ H^{4} + Cl^{2}$. Le dégagement d'acide hydrochlorique, qui a lieu pen-

dant la formation de ces corps, m'avait fait adopter la première formule; depuis j'ai reconnu qu'elle ne s'accordait pas avec les réactions, et que le chlorure huileux ne se transformait pas complétement en chlorure solide, par l'action prolongée du chlore, comme je l'ai annoncé; mais qu'il se formait en même temps d'autres corps cristallisés, ayant beaucoup d'analogie avec le chlorure solide, que j'avais dû confondre avec lui, et que leur présence avait dû altérer mes analyses.

J'ai donc recommencé mon travail, et j'ai fait de nouvelles analyses de ces chlorures et même de la naphtaline, parce que celle que j'ai donnée dans le temps avait été faite par l'ancien procédé. Avec l'appareil de M. Liebig, j'ai obtenu sur

0gr,600 de naphtaline, .			
2 ,045 d'acide carboniq.	renfermant	carbone..	0,565
0 ,342 d'eau	»	hydrogène	0,037
			0,602

		Trouvé.	Calculé.
C^{10}	382,18	94,1	93,9
H^{4}	24,96	6,1	6,1
	407,14	100,2	100,0

Ces nombres sont exactement semblables à ceux que j'ai donnés autrefois.

Dans les combinaisons que l'ammoniaque et l'hydrogène carboné font avec le chlore et les acides, il entre toujours 4 volumes de la base pour 1 atome d'acide. Par analogie, je ferai entrer dans les formules des combinaisons de la naphtaline, 4 volumes de celle-ci ou $C^{40} H^{16}$,

Hydrochlorate de chloronaphtalase
(Chlorure huileux).

En donnant l'analyse du chlorure huileux, j'ai dit qu'elle dépendait de celle de l'hydrochlorate de chloronaphtalèse (chlorure solide), dont il était mélangé; car je n'avais trouvé aucun moyen pour en séparer complétement ce dernier. Depuis, je suis parvenu à le purifier par le procédé suivant, qui n'est cependant pas encore très exact. J'ai fait passer un courant de chlore sur la naphtaline, et je l'ai arrêté lorsque le produit huileux, qui s'était échauffé pendant la réaction, commençait à déposer une matière blanche grenue. Cette huile est un mélange de naphtaline, de chlorure huileux et de chlorure solide. Si on voulait décomposer toute la naphtaline, on risquerait de transformer les deux autres produits en de nouveaux, qui ont beaucoup d'analogie avec eux. Pour séparer une partie de la naphtaline, j'ai exposé long-temps l'huile, dans une petite capsule, à la température de 50 à 60°. Je l'ai ensuite dissoute dans l'éther, et j'ai exposé la dissolution pendant quelque temps à —10°; la majeure partie du chlorure solide s'est déposée. Puis, j'ai mêlé la dissolution éthérée avec de l'alcool, et j'ai abandonné le tout à l'air dans un verre à pied, jusqu'à ce que les $\frac{2}{5}$ de l'huile se fussent déposés; ils renfermaient du chlorure solide. J'ai recueilli à part le troisième cinquième, et j'ai abandonné le restant, qui devait retenir un peu de naphtaline.

L'analyse du troisième cinquième, après en avoir chassé l'éther et l'alcool par la chaleur, m'a fait voir que

j'avais obtenu l'hydrochlorate de chloronaphtalase, sensiblement pur. Dans cet état, il est huileux, légèrement jaune. Soluble dans l'alcool et en toutes proportions dans l'éther.

Par la distillation, il se décompose et laisse dégager de l'acide hydrochlorique. Mais la décomposition n'est que partielle, car, après 6 distillations, il dégageait encore de l'acide hydrochlorique, et il n'avait perdu que la moitié de l'acide que je suppose qu'il doit abandonner.

Le chlore le transforme en hydrochlorate de chloronaphtalèse, et, sous l'influence de la chaleur, en chloronaphtalose, que nous verrons plus bas.

Le potassium le décompose, mais très lentement, même à l'aide de l'ébullition.

Distillé sur de la potasse caustique en morceaux, il lui abandonne de l'acide hydrochlorique, la décomposition est plus complète, que lorsqu'on le distille seul, et on obtient une nouvelle huile que je nommerai chloronaphtalase. Cependant, pour que la décomposition soit entière, il faut la distiller 3 ou 4 fois de suite sur la potasse caustique.

L'acide nitrique le transforme en une matière visqueuse.

0gr,406 d'hydrochlorate de chloronaphtalase m'ont donné :

0 ,902	d'acide carboniq. renfermant	carb...	0,24941
0 ,129	d'eau,	» hydrog.	0,01432
		chlore..	0,14227
			0,40600

		Trouvé.	Calculé.
C^{40}	1528,74	61,435	60,9
H^{16}	100,00	3,525	3,9
Cl^{4}	885,28	35,040	35,2
	2514,02	100,000	100,0

ou

$$C^{40} H^{14} Cl^{2} + H^{2} Cl^{2}.$$

Chloronaphtalase.

En distillant l'hydrochlorate de chloronaphtalase, il se dégage de l'acide hydrochlorique, et on obtient une huile incolore, qui, soumise à de nouvelles distillations, dégage toujours de l'acide hydrochlorique. Je l'ai analysée, après l'avoir distillée six fois, et elle m'a donné sur

$0^{gr},305$			
0 ,748 d'acide carboniq. renfermant		carb...	0,20683
0 ,106 d'eau,	»	hydrog.	0,01176
		chlore .	0,08641
			0,30500

		Calculé.	Trouvé.
C^{40}	1528,74	67	67,81
H^{15}	93,60	4	3,86
Cl^{3}	663,96	29	28,33
	2286,30	100	100,00

ou

$$C^{40} H^{14} Cl^{2} + H\,Cl.$$

Cette formule indiquerait un sous-hydrochlorate de chloronaphtalase. Quoique le résultat trouvé s'accorde assez bien avec la formule $C^{40} H^{15} Cl^{3}$, qui fait voir

que, par la distillation, l'hydrochlorate de chloronaphtalase a perdu 2 atomes d'acide hydrochlorique, je n'ose assurer que j'aie obtenu un produit pur, et que, par de nouvelles distillations, je n'aurais pu lui faire perdre autant d'acide hydrochlorique qu'il s'en était déjà dégagé.

En distillant l'hydrochlorate de chloronaphtalase sur de la potasse caustique, on obtient une huile limpide, incolore, volatile sans décomposition, combustible, inattaquable par l'acide sulfurique; c'est le chloronaphtalase.

Le chlore la convertit, comme la précédente, à l'aide de la chaleur, en chloronaphtalose.

Je l'ai analysée, après l'avoir distillée plusieurs fois sur la potasse, et j'ai obtenu les résultats suivans :

		Calculé.	Trouvé.	Trouvé.
C^{40}.....	1528,72	74,25	72.4	73,1
H^{14}....	87,36	4,24	4,0	4,0
Cl^{2}....	442,64	21,51	23,7	22,9
	2058,70	100,00	100,0	100,0

Ils s'accordent, autant qu'on peut le désirer pour un produit de cette nature, avec la formule $C^{40} H^{14} Cl^{2}$, qui représente l'hydrochlorate de chloronaphtalase, moins 4 atomes d'acide hydrochlorique cédés à la potasse.

Hydrochlorate de chloronaphtalèse
(Chlorure solide).

J'ai déjà fait connaître les propriétés de ce corps. Je n'ai à ajouter que quelques mots sur sa préparation.

Lorsqu'on le fait fondre, et qu'on y fait passer un

courant de chlore, il se transforme en plusieurs corps solides, aussi peu solubles que lui dans l'éther, et qu'il est très difficile de séparer. Il faut donc, dans sa préparation, lorsque le chlore cesse de réagir sur la naphtaline, ou sur l'hydrochlorate de chloronaphtalase, ne chauffer que très peu le ballon, et de temps en temps seulement, afin de renouveler les surfaces. Lorsque l'attaque est terminée, il faut enlever la matière huileuse avec l'éther, et faire dissoudre le résidu dans ce liquide, à chaud, dans un flacon ou dans un ballon fermé à l'émeri, et le faire cristalliser par le refroidissement.

L'acide sulfurique froid est sans action sur lui, mais, à l'aide de l'ébullition, il en chasse de l'acide hydrochlorique, et on obtient, 1° une matière insoluble dans l'eau, qui paraît renfermer du chlorure non attaqué; elle est soluble dans l'éther; ce liquide, en s'évaporant, la laisse sous l'aspect d'un vernis transparent; chauffée dans un tube, elle se décompose, donne un dépôt de charbon, et il se dégage une huile qui se solidifie, par le refroidissement, en une masse transparente fendillée; 2° une autre matière qui reste en dissolution dans l'acide sulfurique; si on sature celui-ci avec de la baryte, on obtient, par l'évaporation, un sel incristallisable, soluble dans l'alcool; calciné, il laisse un résidu de sulfate de baryte, mêlé de charbon, et il se dégage de l'acide sulfureux et une huile qui cristallise par le refroidissement. C'est probablement un sulfosel analogue aux sulfonaphtalates.

J'ai analysé de nouveau ce chlorure, en prenant toutes les précautions possibles pour éviter la présence de l'eau; comme ce corps n'est volatil qu'à une assez haute

température, après l'avoir introduit dans le tube à combustion, je l'ai recouvert d'oxide de cuivre chaud, et j'ai chauffé les trois quarts du tube avant de placer l'ampoule qui renfermait le chlorure de calcium. Trois analyses m'ont donné

	I.	II.	III.	Ancienne.
Carbone.....	45,07	44,51	44,80	45,10
Hydrogène...	2,70	2,74	2,61	2,50
Chlore......	52,23	52,75	52,59	52,40
	100,00	100,00	100,00	100,00

Mon ancienne analyse en diffère à peine, et si elle offre un peu moins d'hydrogène, cela peut tenir à la présence de ces corps qui se forment en même temps que l'hydrochlorate de chloronaphtalèse, et qu'alors je n'avais pas encore reconnus.

		Calculé.	Moyenne.
C^{40}	1528,74	44,97	44,79
H^{16}......	100,00	2,90	2,70
Cl^{8}	1770,60	52,13	52,51
	3399,34	100,00	100,00

On peut représenter la formule de deux manières, par

$$C^{40}\ H^{16} + Cl^{8},$$

ou par

$$C^{40}\ H^{12}\ Cl^{4} + H^{4}\ Cl^{4}.$$

Le chlore se combine donc en deux proportions différentes avec la naphtaline.

La première, l'hydrochlorate de chloronaphtalase, est analogue à la liqueur des Hollandais; comme elle, elle est formée de volumes égaux de chlore et de naphta-

line, et comme elle (1), elle cède la moitié de son chlore à la potasse. La seconde, l'hydrochlorate de chloronaphtalèse, a encore de l'analogie avec la liqueur des Hollandais, elle cède aussi la moitié de son chlore à la potasse, mais elle renferme 2 volumes de chlore pour 1 de napthaline. La composition de ces deux chlorures n'indique donc pas plus, que dans la liqueur des Hollandais, d'où provient le dégagement d'acide hydrochlorique qui a lieu pendant leur formation.

Mais je viens de dire que ces deux corps n'étaient pas le seul résultat de l'action du chlore sur la naphtaline, et que l'on obtenait en même temps d'autres chlorures huileux et solides; ceux-ci, soumis à l'analyse, m'ont fait voir qu'ils ne renfermaient plus que 12 ou 8 atomes d'hydrogène. Alors la formation de l'acide hydrochlorique s'explique facilement.

Chloronaphtalèse.

Pour préparer ce composé, on chauffe, dans une cornue, de l'hydrochlorate de chloronaphtalèse, jusqu'à ce qu'il entre en ébullition; il se dégage de l'acide hydro-

(1) Depuis la publication de ce Mémoire, M. V. Regnaud a fait voir qu'en traitant la liqueur des Hollandais par la potasse, il se formait un chlorure de potassium, et qu'on obtenait, comme avec les hydrochlorates de chloronaphtalase et de chloronaphtalèse, un nouveau corps renfermant moins de chlore et d'hydrogène que la liqueur des Hollandais. Je dis *depuis*, car malgré que le Mémoire de M. V. Regnaud soit imprimé dans ces *Annales* avant le mien, les principaux résultats que j'expose ici ont été lus à l'Académie il y a un an, et publiés depuis dans le tome v de la *Chimie* de M. Dumas.

chlorique, et une huile que l'on reçoit dans un récipient; cette huile se fige presque aussitôt en une masse cristalline blanche. Le chlorure qui est dans la cornue reste transparent; ce n'est que vers la fin de l'opération qu'il commence à brunir et à noircir. Lorsque celle-ci est terminée, il reste un résidu charbonneux, léger, qui, après avoir été lavé avec de l'alcool, s'élève à 1 ou 2 centièmes de la matière employée.

Le chloronaphtalèse a besoin d'être purifié, car il est accompagné d'une petite quantité d'une huile particulière et du chlorure qui lui a donné naissance, non décomposé, et dont la quantité est d'autant plus grande, que l'opération a été poussée plus rapidement. Pour le purifier, il faut le distiller de nouveau, afin de décomposer le reste de l'hydrochlorate de chloronaphtalèse, le comprimer entre des feuilles de papier joseph, le faire dissoudre dans l'alcool à la température ordinaire, et le faire cristalliser en plongeant la dissolution dans un mélange frigorifique de 5 à 10 degrés au dessous de zéro. Si on abandonnait la dissolution à une évaporation spontanée, on obtiendrait une masse cristallisée confusément, et mêlée de gouttelettes d'huile.

Ainsi préparé, le chloronaphtalèse est blanc, inodore, insipide, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'éther et dans l'alcool. Il cristallise en belles aiguilles longues, transparentes, dont la section perpendiculaire à l'axe est un rhombe; elles sont terminées par des pyramides excessivement aiguës. Ces cristaux sont ordinairement accolés deux à deux, dans le sens de leur longueur, en formant une hémitropie semblable à celle du sphène en gouttière.

Par la fusion, il donne une huile incolore, qui se solidifie subitement, à la température de 44°, en une masse fibreuse. On peut le distiller sans le décomposer. Chauffé sur un support combustible, il brûle avec une flamme fuligineuse, et verte sur les bords, en répandant une odeur particulière, qui appartient à tous les chlorures de naphtaline, dans la même occasion.

Les acides nitrique, hydrochlorique et sulfurique sont sans action sur lui; la potasse caustique, très concentrée, même à l'aide de l'ébullition, ne lui fait subir aucune altération. Le potassium à froid ne l'attaque pas; mais à la température de 30 à 40° il le décompose avec dégagement de lumière et dépôt de charbon.

Le chlore et le brôme, à la température ordinaire, se combinent avec lui sans le décomposer; à l'aide de la chaleur, le chlore lui enlève de l'hydrogène.

Ce chlorure soumis à l'analyse m'a donné les résultats suivans.

I.	0^{gr},600	de chloronaphtalèse,			
	1 ,340	d'acide carboniq. renferm.		carbone	0,3705
	0 ,150	d'eau	»	hydrog.	0,0166
				chlore .	0,2129
					0,6000
II.	0^{gr},600				
	1 ,340	d'acide carboniq. renferm.		carbone	0,3705
	0 ,160	d'eau	»	hydrog.	0,0177
				chlore .	0,2118
					0,6000

III. 0,600

1,334	d'acide carboniq. renferm.		carbone	0,36886
0,160	d'eau	»	hydrog.	0,01770
			chlore.	0,21344
				0,60000

		Calculé.	I.	II.	III.
C^{40}....	1528,74	61,4	61,75	61,70	61,40
H^{12}....	74,88	3,0	2,77	3,00	2,95
Cl^4....	885,28	35,6	35,48	35,30	35,65
	2488,90	100,0	100,00	100,00	100,00

Si à cette formule $C^{40} H^{12} Cl^4$ on ajoute $H^4 Cl^4$ qui se dégagent pendant la préparation, on aura celle de l'hydrochlorate de chloronaphtalèse qui lui donne naissance.

Para-chloronaphtalèse.

Si, au lieu de distiller l'hydrochlorate de chloronaphtalèse, on le fait bouillir avec de la potasse caustique en dissolution très concentrée dans l'alcool, il lui cède 8 atômes d'acide hydrochlorique, et on obtient un nouveau chlorure, que je nomme para-chloronaphtalèse. Pour faire cette opération il faut prendre un matras à long col, surmonté d'un tube en verre de plusieurs lignes de diamètre destiné à condenser les vapeurs alcooliques qui retombent ainsi sans cesse dans ce matras pendant l'ébullition. Au bout d'une heure on verse de l'eau dans le matras afin de dissoudre le chlorure de potassium formé; il se dépose une huile qu'il faut traiter de nouveau par une solution alcoolique de potasse, de la même manière. On verse de nouveau de l'eau pour enlever l'alcool, le chlo-

rure de potassium et l'excès de potasse ; il reste une huile qu'on lave à plusieurs reprises et qu'onfait ensuite sécher; elle est incolore, ou légèrement jaunâtre ; au bout de quelques heures ou de quelques jours, suivant la température de l'air, elle se solidifie en une masse blanche opaque et un peu nacrée. Si on l'introduit dans un petit tube bouché à une de ses extrémités, et si on la fait volatiliser de manière qu'il s'en condense quelques gouttes contre les parois du tube; celles-ci, après s'être solidifiées, donnent naissance au bout de 15 jours ou un mois, à de longues aiguilles plates qui en croissant par la base vont rencontrer les parois opposées contre lesquelles elles se courbent; cela se conçoit parce que ces cristaux sont très fusibles et parce qu'ils sont accompagnés d'une huile dont il faut les débarrasser. Pour cela il faut les exprimer le plus fortement possible entre des feuilles de papier joseph, les dissoudre dans un mélange d'alcool et d'éther, et exposer la dissolution à 5 ou 10 degrés au dessous de zéro. On obtient ainsi de petites lamelles aiguës, groupées; on décante la dissolution froide et puis on exprime et on fait sécher les cristaux. Ils peuvent quelquefois retenir de l'hydrochlorate de chloronaphtalèse; on s'en aperçoit en les dissolvant dans l'éther; en abandonnant la dissolution à l'air, l'hydrochlorate de chloronaphtalèse se dépose le premier en lames rhomboïdales peu fusibles et très peu solubles dans l'éther. Le parachloronaphtalèse est blanc, inodore, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il est fusible vers 28°, mais il se solidifie lentement à une température plus basse, 18 à 20° : il est volatil sans décomposition. Les acides sont sans action sur lui, le chlore le décompose et le transforme à

l'aide de la chaleur en chloronaphtalose. Le potassium à 40° ou 50° le décompose subitement avec production de lumière et dépôt de charbon.

Soumis à l'analyse, il m'a donné les résultats suivants :

I. 0^gr,574 matière,

1,271	d'acide carboniq. renferm.		carbone.	0,3514
0,154	d'eau	»	hydrog..	0,0171
			chlore..	0,2055
				0,5740

II. 0,557

1,237	d'acide carboniq. renferm.		carbone..	0,3420
0,147	d'eau	»	hydrogène	0,0163
			chlore...	0,1987
				0,5570

		Calculé.	I.	II.
C^{40}......	1528,74	61,4	61,3	61,4
H^{12}.....	74,88	3,0	2,9	2,9
Cl^4......	885,28	35,6	35,8	35,7
	2488,90	100,0	100,0	100,0

Ce chlorure a donc la même composition que le chloronaphtalèse. Mais il possède des propriétés différentes. Le chloronaphtalèse fondu cristallise subitement à la température de 44° en une masse fibreuse ; le parachlorure fondu ne se solidifie que lentement à 18 ou 20° en une masse nacrée non fibreuse. Le chloronaphtalèse cristallise dans l'alcool ou l'éther en longues aiguilles dont la section est un assemblage de deux rhombes for-

mant un angle rentrant; le parachlorure dans les mêmes circonstances donne de petites lamelles aiguës.

Ces deux chlorures fondus l'un à côté de l'autre sur une lame de verre, se mêlent; mais par le refroidissement ils cristallisent séparément, le chloronaphtalèse le premier, en donnant de longs prismes transparens et le parachlorure le dernier, en une masse blanche opaque et confuse.

Traités par le chlore ils donnent l'un et l'autre naissance aux mêmes produits.

Perchloronaphtalèse ou chlorure de chloronaphtalèse.

Si l'on fait arriver à la température ordinaire un courant de chlore sec sur le chloronaphtalèse, il se combine avec lui, sans dégager de l'acide hydrochlorique et forme un nouveau composé, solide, ou un peu visqueux si on a légèrement chauffé et fait agir le chlore trop long-temps. Il est très facile de le purifier; pour cela on l'introduit dans un tube, on y verse un peu d'éther et on agite; aussitôt il se précipite sous la forme d'une poudre blanche; on décante l'éther qui retient en dissolution une petite quantité d'huile ou de chloronaphtalèse non attaqué; on verse de nouveau dans le tube assez d'éther pour dissoudre, à l'aide de l'ébullition, la poudre blanche qui cristallise, par le refroidissement, sous la forme de petits prismes très nets et très brillants; aidé d'une forte loupe, ils m'ont paru appartenir au système rhomboïdal oblique. C'est la petite diagonale des bases qui est inclinée. Les arètes verticales obtuses sont tronquées de sorte que l'on a un prisme à six pans. La base est remplacée par

à facettes pentagonales. Ce nouveau corps que je nomme perchloronaphtalèse, est incolore, inodore, insipide, à peine soluble dans l'alcool froid, un peu plus dans l'éther; après avoir été fondu il se solidifie par le refroidissement à la température de 141° en une masse composée d'aiguilles lamelleuses. Il est volatil sans décomposition et ses vapeurs se condensent sous la forme de petits prismes semblables à ceux que l'on obtient d'une dissolution éthérée. La potasse caustique ne l'attaque pas. Le potassium le décompose subitement à l'aide d'une douce chaleur ; il y a production de lumière et dépôt de charbon. Les acides nitrique, hydrochlorique, sulfurique sont sans action sur lui. Le chlore à l'aide de la chaleur le transforme en chloronaphtalose.

Voici les résultats de son analyse.

0gr,400	de perchlorure,		
0 ,385	d'acide carbonique renfermant	carbone	0,10645
0 ,046	d'eau »	hydrog.	0,00510
		chlore.	0,28845
			0,40000

		Calculé.	Trouvé.
C^{40}	1528,74	25,4	26,61
H^{12}	74,88	1,2	1,27
Cl^{20}	4426,40	73,4	72,12
	6030,02	100,0	100,00

C'est donc un composé formé de 16 atomes de chlore et de 1 atome de chloronaphtalèse $C^{40}\,H^{12}\,Cl^{4} + Cl^{16}$.

On peut obtenir le même composé en faisant passer du chlore sur les hydrochlorates de chloronaphtalase et de

chloronaphtalèse chauffés. Mais on ne sait quand il faut arrêter l'opération, car si on chauffe trop et si le courant passe trop long-temps on obtient du chloronaphtalose.

Je présume que le parachloronaphtalèse avant de se convertir en chloronaphtalose doit donner du perchloronaphtalèse.

Brômure de chloronaphtalèse.

Pour préparer ce composé j'ai introduit quelques décigrammes de chloronaphtalèse dans un petit flacon bouché à l'émeril; j'y ai versé du brôme, et j'ai assujéti le bouchon avec un nouet. Le chloronaphtalèse s'est d'abord dissous dans le brôme, puis il s'est solidifié peu à peu en une masse cristalline. En débouchant le flacon il ne s'est pas dégagé d'acide hydrobromique. J'ai purifié le nouveau produit en le lavant avec de l'éther pour dissoudre l'excès de brôme et le chloronaphtalèse s'il y en avait eu de non attaqué. Puis j'ai dissous le résidu dans l'alcool ou l'éther bouillant et je l'ai fait cristalliser par le refroidissement; j'ai obtenu de petits cristaux nets brillans ressemblant beaucoup aux cristaux de chlorure de chloronaphtalèse. Ils sont fusibles, peu solubles dans l'alcool et l'éther froid; et ils se comportent avec les réactifs à peu près comme le chlorure de chloronaphtalèse : soumis à l'analyse ils m'ont donné sur

0gr,200	de matière,		
0 ,170	d'acide carbonique	renfermant carbone.	0,0470
0 ,019	d'eau	» hydrog.	0,0021
		brôme et chlore	0,1509
			0,2000

		Calculé.	Trouvé.
C^{40}	1528,74	23,88	23,50
H^{12}......	74,88	1,16	1,05
Cl^{4}.......	885,28	13,83	75,45
Br^{8}......	3913,20	61,13	
	6402,10	100,00	100,00

Le chloronaphtalèse en se combinant avec le chlore en prend 16 atomes tandis qu'il n'absorbe que 8 atomes de brôme pour former le brômure de chloronaphtalèse.

Chloronaphtalose,

On peut préparer ce chlorure, en faisant passer pendant très long-temps un courant de chlore sur un des composés suivans, chauffé jusqu'au point d'ébullition : la naphtaline, l'hydrochlorate de chloronaphtalase, le chloronaphtalase, l'hydrochlorate de chloronaphtalèse, le chloronaphtalèse, le parachloronaphtalèse, le perchloronaphtalèse, le bromonaphtalase, le bromonaphtalèse et la nitronaphtalase.

Pour le préparer on peut prendre l'hydrochlorate de chloronaphtalase impur tel qu'on l'obtient en préparant l'hydrochlorate de chloronaphtalèse. Comme il se prête moins bien que ce dernier aux transformations et comme on en obtient une assez grande quantité, il vaut mieux l'utiliser pour préparer le chloronaphtalose et réserver l'hydrochlorate de chloronaphtalèse pour préparer les autres combinaisons. Dans tous les cas l'opération est assez longue; et tant qu'elle dure il y a dégagement d'acide hydrochlorique. On peut s'arrêter lorsque la ma-

tière maintenue en fusion se solidifie aussitôt qu'on la laisse un peu refroidir. On obtient une massé blanche cristalline, plus ou moins pure et retenant ordinairement quelques matières huileuses. Pour séparer ces dernières il faut dissoudre le tout dans l'alcool bouillant et faire cristalliser 2 ou 3 fois. Ce liquide l'abandonne par le refroidissement sous la forme de longues aiguilles à base rhombe ou à base hexagonale ; elles se groupent de diverses manières, le plus ordinairement elles sont disposées en aigrettes. Il pourrait quelquefois renfermer du perchloronaphtalèse ; mais quoique ces deux corps soient très difficiles à séparer l'un de l'autre, cependant on peut très bien reconnaître la présence du dernier à la forme de ses petits cristaux nets et brillans. Je crois que pour l'obtenir le plus pur possible il vaut mieux se servir de perchloronaphtalèse.

Le chloronaphtalose est blanc, inodore, insipide, il est un peu plus soluble dans l'alcool et dans l'éther que le perchloronaphtalèse, il entre en fusion à 126° ; à une température plus élevée, il se volatilise sans se décomposer, et ses vapeurs en se condensant prennent la forme de petites aiguilles. Chauffé sur un support combustible, il brûle avec une flamme verte sur les bords et fuligineuse. Les acides bouillans ne l'attaquent pas ; on peut le fondre et le volatiliser sur la potasse en morceaux sans le décomposer. Si on le fait passer en vapeurs sur de la chaux chauffée presque au rouge, il se forme du chlorure de calcium et un dépôt de charbon; chauffé avec du potassium il y a production de lumière et dépôt de charbon.

Les analyses suivantes ont été faites avec du chloro-

naphtalosé préparé de trois manières différentes, ce qui explique la divergence qu'elles présentent.

I. Préparé avec l'hydrochlorate de chloronaphtalase.	0,600	de matière,		
	0,956	d'acide carboniq.	carbone	0,2626
	0,074	d'eau	hydrog.	0,0082
			chlore.	0,3292
				0,6000
II. Préparé avec le parachlorure.	0,382			
	0,610	d'acide carboniq.	carbone	0,1686
	0,050	d'eau	hydrog.	0,0055
			chlore.	0,2079
				0,3826
III. Préparé avec le perchlorure.	0,500			
	0,827	d'acide carboniq.	carbone	0,2281
	0,074	d'eau	hydrog.	0,0082
			chlore.	0,2637
				0,5000

			Trouvé.		
		Calculé.	I.	II.	III.
C^{40} ...	1528,74	45,64	43,77	44,10	45,62
H^{8} ...	49,92	1,49	1,36	1,50	1,64
Cl^{8} ...	1770,60	52,87	54,87	54,40	52,74
	3349,26	100,00	100,00	100,00	100,00

La première et la seconde analyses donnent un excès de chlore; cela peut tenir à ce que les composés sur les quels elles ont été faites, renfermaient du perchloronaphtalèse qui est très riche en chlore, et dont on ne

peut les séparer si la préparation a été mal faite, c'est-à-dire si on n'a pas fait passer le courant de chlore assez long-temps.

Bromonaphtalase.

Si l'on verse quelques gouttes de brôme sur la naphtaline il y a immédiatement une réaction très vive ; il y a production de chaleur, dégagement abondant d'acide hydrobromique et formation d'un nouveau corps huileux que je nomme bromonaphtalase. Si on verse un excès de brôme, il se dégage encore de l'acide hydrobromique, et l'huile se change en un autre corps solide cristallisé que je nomme bromonaphtalèse.

Pour purifier le bromonaphtalase on éprouve les mêmes difficultés qu'avec l'hydrochlorate de chloronaphtalase, et même plus grandes car le bromonaphtalase est aussi soluble dans l'alcool et l'éther que le bromonaphtalèse. J'ai fait l'analyse de cette huile sans chercher à la purifier, et j'ai obtenu les résultats suivants :

$0^{gr},507$ de bromonaphtalase,		
0 ,933 d'acide carbonique	carbone ..	0,258
0 ,134 d'eau	hydrogène	0,015
	brôme ...	0,234
		0,507

	Calculé.	Trouvé.
C^{40}	49,6	50,90
H^{13}	2,6	2,95
B^{3}	47,8	46,15
	100,0	100,00

Cette huile est évidemment un mélange d'une huile qui doit correspondre au chloronaphtalase et qui doit avoir pour formule $C^{40}\ H^{14}\ B^{2}$ et de bromonaphtalèse qui est représenté par $C^{40}\ H^{12}\ Br^{4}$ comme je le ferai voir tout à l'heure.

Par la distillation elle se décompose en partie, et vers la fin on voit apparaître du bromonaphtalèse cristallisé. Or l'analyse précédente $C^{40}\ H^{13}\ Br^{3}$ se laisse très bien représenter par un mélange d'un atome de bromonaphtalase et un atome de bromonaphtalèse, car;

$$2\ (C^{40}\ H^{13}\ Br^{3}) = C^{40}\ H^{14}\ Br^{2} + C^{40}\ H^{12}\ Br^{4}.$$

Dans cette hypothèse le bromonaphtalase doit avoir la composition suivante :

C^{40}......	1528,74	58,92
H^{14}......	87,36	3,37
Br^{2}......	978,30	37,71
	2594,40	100,00

Bromonaphtalèse.

On peut obtenir très facilement ce corps en versant du brôme sur la naphtaline, ou sur le bromonaphtalase jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement d'acide hydrobromique. Tant que la réaction a lieu, la matière est huileuse; lorsqu'elle est terminée, elle se solidifie. Pour la purifier il suffit de la dissoudre dans l'alcool et de la faire cristalliser. On obtient alors de longues aiguilles dont la section est un hexagone dont deux angles sont très aigus. Ce brômure est blanc, inodore, insoluble

J'ai broyé un mélange de cyanure de mercure et de naphtaline; j'y ai versé de l'alcool étendu, d'une à deux fois son volume d'eau, puis j'y ai fait passer un courant de chlore. Pendant la réaction il s'est dégagé une odeur de chlorure de cyanogène, il s'est formé du chlorure de mercure; la naphtaline a disparu pour faire place à une huile jaune dont une partie était au fond du vase, et l'autre en dissolution; j'ai précipité celle-ci avec de l'eau. Je n'ai pas examiné ce produit; je ne sais si c'est un cyanure de naphtaline, ou un mélange d'autres corps qui auraient pu se former par la réaction du chlore et du cyanogène sur l'alcool.

Analyse d'un Oxichlorure d'Antimoine cristallisé;

Par M. Malaguti.

Quand on verse daus une grande quantité d'eau une dissolution acide de protochlorure d'antimoine, il se forme immédiatement un précipité très blanc et très volumineux, qui, jeté sur un filtre, et lavé convenablement, constitue la poudre d'Algaroth, et qui, d'après Grouvelle, est composé de 2 atomes de protoxide et 1 atome de protochlorure d'antimoine. Si, au contraire, au lieu de filtrer le précipité volumineux, on le laisse dans la même eau où il s'est formé pendant trente ou quarante heures, il s'affaissera considérablement, et il se conver-

tira en une couche épaisse, cristallisée. On décante l'eau surnageante, on jette sur un filtre, on lave trois ou quatre fois à l'eau distillée, et on dessèche à la température ordinaire.

Les cristaux ainsi obtenus, sont des petites aiguilles prismatiques, blanches, brillantes, décomposables en oxide pur d'antimoine par l'ébullition dans l'eau, par les lavages prolongés et par les carbonates alcalins; ils sont entièrement solubles dans l'acide tartrique, et fondent à la température d'une lampe ordinaire à l'alcool, en laissant dégager la plus grande partie de leur chlorure, plus quelques gouttelettes insignifiantes d'acide hydrochlorique tenant en dissolution du chlorure.

J'ai choisi une méthode bien simple d'analyse. J'ai fait bouillir une quantité donnée d'oxichlorure bien sec dans une dissolution de carbonate de potasse très pur. Par le nitrate d'argent j'ai dosé le chlore qui se trouvait dans la dissolution alcaline (préalablement acidulée par l'acide nitrique), et le résidu m'a donné l'oxide d'antimoine de l'oxichlorure, plus la quantité d'oxide proportionnelle au chlore séparé. J'ai voulu constater cette méthode par une autre moins simple. J'ai chauffé à la lampe à l'alcool une quantité d'oxichlorure dans un tube recourbé dont l'extrémité fermée était soufflée en boule. La plus grande partie du chlorure s'est condensée dans la partie froide du tube que j'ai séparée de la boule; j'ai dissous le chlorure dans l'acide hydrochlorique, et j'en ai précipité l'antimoine par l'étain. Ce qui était resté dans la boule a été dissous dans l'acide tartrique, et traité ensuite par le nitrate d'argent. L'antimoine métallique d'un côté et le chlorure d'argent de l'autre

m'ont donné la quantité de protochlorure contenus dans l'oxichlorure analysé, quantité qui était parfaitement d'accord avec celle trouvée par le carbonate de potasse.

Trois analyses par le carbonate de potasse m'ont donné les résultats suivans :

I.	Protochlorure....	24,72
	Protoxide........	75,27
II.	Protochlorure....	25,30
	Protoxide........	74,10
III.	Protochlorure....	25,19
	Protoxide........	74,48

Deux analyses faites par la fusion m'ont donné :

I.	Protochlorure......	25,50
II.	Protochlorure......	25,38

La moyenne des trois analyses par le carbonate de potasse donne :

		Calculé.
Protoxide d'antimoine.....	74,51	74,54
Protochlorure d'antimoine.	25,70	25,46
	100,21	100,00

Après avoir préparé de l'hydrogène sulfuré par l'acide hydrochlorique très peu étendu d'eau, et le sulfure d'antimoine, on remarquera que la liqueur surnageant le sulfure inattaqué, rougit par le refroidissement. Si on la décante dans une très grande quantité d'eau, il y aura un précipité très volumineux jaunâtre, qui, au bout de

quelques jours, se réduit en une couche très mince formée de petits cristaux d'une très belle nuance rouge. Ces cristaux ne sont autre chose que de l'oxichlorure d'antimoine coloré par des quantités variables de sulfure d'antimoine. C'est inutile d'y chercher des proportions définies entre l'oxichlorure et le sulfure. Quatre analyses que j'ai faites sur quatre différens échantillons m'ont donné toujours des quantités différentes de sulfure, qui ne dépassaient jamais 2 pour 100. Indépendamment de l'analyse, il est facile de constater par l'inspection microscopique que la coloration est due à une matière étrangère inégalement parsemée dans les cristaux. Je suis bien aise de faire connaître cette observation pour éviter à quelques chimistes la perte du temps qu'ils pourraient consacrer à l'étude d'une substance dont l'aspect, et les circonstances de sa formation, semblent réclamer une analyse.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	MIDI. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	3 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	9 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	THERMOMETRE. maxim.	minim.	ETAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
1	756,94	+16,6	20	756,65	+19,0	30	756,62	+18,0	26	757,38	+13,4	52	+20,0	+ 4,8	Nuageux.	S.
2	757,77	+18,0	28	757,13	+19,6	30	756,60	+20,3	39	756,05	+16,8	54	+21,0	+ 7,6	Nuageux.	S. E.
3	753,76	+19,4	50	753,45	+23,0	42	752,68	+23,8	40	754,80	+15,2	50	+25,5	+10,2	Nuageux.	S. E. faible.
4	754,96	+16,6	75	754,43	+20,0	52	753,50	+21,4	43	754,12	+17,2	50	+22,8	+13,8	Nuageux.	O. S. O.
5	753,68	+16,0	82	753,37	+21,8	65	753,04	+25,6	47	757,97	+21,4	67	+26,4	+13,9	Nuageux.	N.
6	756,62	+23,4	40	756,84	+25,2	40	756,40	+27,4	39	758,27	+23,8	70	+27,8	+14,6	Légers nuages.	S. O.
7	759,38	+24,6	30	759,18	+26,2	43	758,27	+27,0	48	759,00	+21,6	52	+28,2	+17,0	Nuageux.	E. S. E.
8	759,32	+21,4	54	759,04	+24,2	48	758,07	+24,2	52	759,34	+20,6	55	+25,5	+15,8	Nuageux.	S. S. E.
9	759,80	+23,0	45	759,32	+25,8	50	759,00	+23,8	48	760,52	+21,6	64	+27,8	+15,8	Nuageux.	N.
10	762,07	+22,7	40	762,10	+28,0	41	761,20	+28,8	33	763,53	+21,8	50	+30,8	+16,0	Beau.	N. O.
11	763,87	+25,1	45	763,70	+26,4	49	762,62	+26,2	52	763,58	+20,2	70	+28,4	+17,0	Nuageux.	S. O.
12	763,12	+23,0	46	762,70	+26,0	45	761,83	+26,8	40	761,72	+21,6	51	+28,1	+17,0	Beau.	N. N. E.
13	761,10	+16,7	80	760,20	+21,2	60	759,02	+22,0	60	759,35	+17,8	75	+23,0	+15,4	Vapeurs épaisses.	N.
14	759,65	+15,2	84	759,42	+17,8	74	758,93	+17,8	70	759,10	+16,5	75	+17,8	+13,5	Couvert.	N.
15	760,27	+17,8	45	760,00	+21,0	44	759,45	+23,8	50	760,40	+19,2	62	+24,6	+12,0	Légers nuages.	N.
16	761,90	+17,8	44	761,74	+20,4	53	760,87	+21,4	49	760,37	+18,6	58	+23,0	+15,0	Nuageux.	N.
17	759,35	+20,0	40	758,97	+21,2	41	758,40	+21,3	50	757,80	+19,0	76	+23,0	+14,0	Couvert.	N. E.
18	757,45	+21,8	40	756,95	+23,8	50	756,77	+22,0	50	757,05	+18,8	78	+25,6	+15,4	Très-nuageux.	N. O.
19	758,98	+17,0	40	758,84	+18,4	50	758,30	+19,8	42	758,89	+15,8	50	+20,9	+13,9	Nuageux.	N. E.
20	757,87	+18,4	40	757,16	+20,0	35	756,40	+21,6	45	757,09	+16,6	60	+22,0	+ 9,5	Nuages et vapeurs.	S. O.
21	758,10	+17,7	65	757,80	+20,4	41	757,02	+21,8	40	757,30	+17,3	55	+23,2	+10,8	Nuageux.	N.
22	756,56	+17,2	40	755,78	+20,9	50	754,74	+22,2	53	753,72	+17,0	67	+23,5	+11,0	Nuageux.	O.
23	751,46	+20,2	40	750,34	+19,9	42	750,85	+13,4	92	752,50	+12,2	93	+21,5	+11,6	Couvert.	S. O.
24	751,00	+16,4	20	748,62	+17,6	40	745,93	+15,6	64	743,42	+12,4	90	+19,0	+ 8,0	Couvert.	S. O. fort.
25	746,64	+11,2	60	747,00	+ 7,6	42	747,52	+10,6	60	750,88	+10,0	93	+14,1	+ 7,6	Pluie et gresil.	O. N. O.
26	756,27	+14,2	50	756,43	+17,0	43	755,13	+15,2	47	751,15	+14,8	70	+18,4	+ 8,0	Nuageux.	O.
27	755,74	+12,2	60	757,34	+14,1	50	757,93	+15,3	38	761,64	+ 9,0	84	+15,8	+ 9,0	Très nuageux.	O.
28	762,92	+10,4	86	762,50	+16,2	40	762,63	+13,6	56	762,84	+12,1	70	+16,2	+ 6,6	Nuageux.	O.
29	761,77	+14,6	35	761,17	+15,6	30	760,40	+16,8	36	760,22	+13,0	50	+17,7	+ 6,8	Nuageux.	S.
30	759,82	+17,0	30	759,04	+19,0	26	758,16	+20,4	30	758,25	+16,4	44	+21,4	+ 6,2	Nuages clairs.	E.
1	757,43	+20,2	46	757,15	+23,3	44	756,54	+24,0	42	757,70	+19,3	56	+25,6	+12,9	Moyennes du 1 au 10.	Pluie en cent.
2	760,36	+19,3	50	759,97	+21,6	50	759,26	+22,3	51	759,54	+18,4	66	+23,6	+14,3	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 3,270
3	756,03	+15,1	49	755,60	+16,8	40	755,03	+16,5	52	755,19	+13,4	72	+19,1	+ 8,6	Moyennes du 21 au 30	Terrasse, 2,951
	757,94	+18,2	48	757,57	+20,6	41	756,94	+30,9	48	757,47	+17,1	64	+22,8	+11,9	Moyennes du mois, + 17,3	

Examen de quelques Combustibles;

PAR M. P. BERTHIER.

Les combustibles devenant chaque jour plus rares et plus chers, depuis que l'industrie en fait une si grande consommation, il importe de bien connaître leur composition et leurs propriétés, afin de pouvoir en régler l'emploi avec économie, et juger si l'on en retire tous les avantages calorifiques qu'ils sont susceptibles de produire. Je vais rapporter, dans cet article, le résultat de l'analyse immédiate d'un certain nombre de houilles, de lignites, de tourbes, de bois et de charbons de bois, qui n'ont pas encore été soumis à l'examen chimique, et je donnerai en même temps l'expression du pouvoir calorifique de la plupart de ces combustibles.

J'ai décrit, avec détail, dans mon *Traité des essais par la voie sèche* (tome Ier, page 228), la méthode que je suis pour déterminer le pouvoir calorifique des combustibles. Elle repose sur cette hypothèse, que tous les faits tendent à faire admettre, savoir : que les quantités de chaleur émise pendant la combustion sont proportionnelles aux quantités d'oxigène absorbé, et elle se réduit à évaluer ces quantités d'oxigène par les poids de plomb que donnent les différens combustibles quand on les brûle au moyen de la litharge. Voici comment se fait l'opération. On prend 1 gramme du combustible, réduit en particules aussi ténues que possible : si c'est du charbon, de la houille ou du coke, on le porphyrise, pour l'amener

à l'état de poudre impalpable : si c'est du bois, on se procure de la sciure très menue, au moyen d'une scie extrêmement mince, ou bien en le râpant avec une lime à grains serrés. On mêle la poudre avec une quantité de litharge un peu plus grande que celle qu'elle peut réduire, 20 grammes au moins, 40 grammes au plus : on connaît toujours cette quantité approximativement, d'après la nature et l'aspect du combustible. On introduit le mélange avec soin au fond d'un creuset de terre, et l'on met par dessus 20 à 30 grammes de litharge pure : ce creuset doit être à moitié rempli tout au plus ; on le place sur un fromage, dans un fourneau de calcination déjà échauffé, et rempli de charbon bien allumé ; on met dessus un couvercle, et l'on chauffe graduellement. Il y a ramollissement, bouillonnement, et quelquefois boursoufflement. Lorsque la fusion est complète, on couvre le creuset de charbon, et l'on donne un coup de feu, que l'on maintient pendant un temps suffisant pour que l'excès de litharge forme un verre en dissolvant une portion de la silice du creuset, mais en ayant attention cependant de ne pas le prolonger assez pour que celui-ci risque d'être percé. Le creuset étant refroidi, on le casse, et le culot de plomb s'en sépare au premier choc ; il n'adhère pas non plus à la scorie, parce qu'elle est silicatée, tandis que de la litharge pure, non seulement y adhérerait, mais encore y pénétrerait en certaine quantité et en augmenterait le poids notablement.

Le carbone produirait, avec la litharge, exempte de minium, 34 fois son poids de plomb, et le gaz hydrogène 103,7 fois son poids. On peut, d'après ces données, trouver pour un combustible quelconque son équiva-

lent, soit en carbone, soit en hydrogène, sous le rapport de l'effet calorifique. Lorsqu'un combustible renferme des matières volatiles, on en connaît la proportion par l'analyse immédiate : si, de plus, on recherche la proportion de plomb qu'il donne avec la litharge, il est facile de calculer l'équivalent en carbone des matières volatiles, et par suite, de savoir quelle est la valeur calorifique des substances que l'on dégage d'un combustible, en le soumettant à la carbonisation. Ces évaluations, auxquelles on parvient d'une manière si simple, offrent de l'intérêt, et sont propres à bien faire connaître la valeur relative des différens combustibles, et le meilleur usage que l'on peut faire de chacun d'eux.

On a généralement adopté, pour exprimer le pouvoir calorifique des combustibles, une unité, que l'on a appelée *calorie*, qui représente la quantité de chaleur nécessaire pour échauffer de 1° un poids d'eau liquide égal à celui du corps. Lorsque l'on connaît la proportion de plomb que donne un combustible avec la litharge, il est facile de calculer son pouvoir calorifique en *calories*, parce que l'on a déterminé, par expérience directe, le poids d'eau que le charbon peut échauffer de 1°. Ce poids est, selon M. Despretz, 7815 fois celui du charbon; or, comme ce corps donne, avec la litharge, 34 fois son poids de plomb, il s'ensuit que chaque partie de plomb produite par un combustible équivaut à 230 unités calorifiques ou *calories*.

Houilles.

Depuis quelque temps on emploie, dans les hauts fourneaux, de la houille en nature et non carbonisée,

soit pure, soit, et le plus souvent, mêlée avec des proportions diverses de coke, et il en est résulté une grande économie dans les dépenses. On avait bien prévu que les houilles peu bitumineuses, telles que les variétés qui sont désignées dans le département du Nord, le pays de Liége, de Rolduc, etc., sous le nom d'anthracite, pourraient être employées de cette manière, et l'on avait plusieurs fois conseillé d'en faire l'essai; mais l'expérience a prouvé, comme on va le voir, que ces variétés, bien que préférables à toutes les autres pour cet usage, ne sônt cependant pas les seules que l'on puisse brûler dans les hauts fourneaux sans les carboniser, et qu'un grand nombre de houilles, quoique très bitumineuses, sont susceptibles d'être aussi employées avec un égal succès. Il paraît que les seules conditions essentielles sont que les houilles n'éprouvent pas une fusion trop liquide, qu'elles ne se boursoufflent pas trop, et que leur pouvoir calorifique soit considérable.

Voici la composition de six variétés de houilles d'Angleterre, dont on se sert avec grand avantage dans les hauts fourneaux de ce pays, sans les carboniser.

	DOWLAIS. (1)	LA TYNE. (2)	LA CLYDE. (3)	TIPTON. (4)	DERBYSHIRE. Dure. (5)	DERBYSHIRE. Tendre. (6)
Charbon	0,795	0,675	0,605	0,550	0,570	0,515
Cendres	0,030	0,025	0,045	0,030	0,030	0,030
Matières volatiles	0,175	0,300	0,350	0,420	0,400	0,455
	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

(1) *Houille de Dowlais* (pays de Galles). Les four-

neaux dans lesquels on l'emploie sont alimentés par de l'air froid. Elle est d'un beau noir éclatant, lamelleuse dans un sens, à cassure inégale ou conchoïde dans les autres sens, fragile. Sa poussière est d'un noir pur. Elle est peu collante et ne se boursouffle presque pas en se carbonisant; elle laisse, par la combustion, 0,03 de cendres argileuses, parfaitement blanches, ce qui prouve qu'elle contient très peu de pyrites.

Elle donne, avec la litharge, 31,8 de plomb. Les 0,795 de charbon qu'elle contient en produiraient 27,0; les 0,175 de matières volatiles en donnent donc 4,8, et équivalent par conséquent à 0,14 de charbon. Et, au total, cette houille doit produire autant de chaleur que 0,935 de carbone pur. C'est une des plus riches et des meilleures que l'on connaisse. Elle a de l'analogie avec les anthracites de Fresnes, Rolduc, etc.

(2) *Houille de la Tyne.* D'un beau noir brillant, elle est collante et se boursouffle en se carbonisant.

(3) *Houille de la Clyde* (Écosse). Noire, schisteuse, fragile. Elle est collante et elle se boursouffle par la calcination; elle contient près de 0,02 de pyrites, ce qui doit nuire beaucoup à la qualité du fer. Les matières volatiles qu'elle donne à la distillation, se composent de 0,045 d'eau, 0,166 de matières huileuses, et 0,139 de substances gazeuses.

(4) *Houille de Tipton* (dans le Staffordshire). Elle est collante, mais elle se boursouffle très peu.

(5) (6) *Houilles du Derbyshire.* Employées dans le haut fourneau de Butterly, alimenté par de l'air chaud.

(5) *Houille dure* (cherrycoal). D'un noir un peu gris, feuilletée, à couches alternatives, minces, les unes

luisantes, les autres presque mattes, fragile. Sa poussière est noire. Par calcination, les morceaux se gonflent un peu, s'arrondissent sur les bords sans se fondre, et ne se soudent que faiblement les uns aux autres. Elle laisse des cendres parfaitement blanches, ce qui prouve qu'elle ne contient pas de pyrites. Elle donne, avec la litharge, 27,2 de plomb. Les 0,57 de charbon qu'elle contient en donneraient 19,3; les 0,40 de matières volatiles en produisent donc 7,9, et équivalent par conséquent à 0,233 de charbon.

(6) *Houille tendre* (soafcoal). Elle ne diffère de la précédente, qu'en ce que les parties luisantes dominent sur les parties mattes. Elle donne, avec la litharge, 26,3 de plomb, et équivaut par conséquent à 0,755 de charbon.

Cinq houilles de diverses localités ont donné, à l'analyse, les résultats suivans :

	ESCHWEILLER. (1)	MAYENNE. (2)	SCHAUNBOURG. (3)	CANNEL COAL.	
				VIGAN. (4)	GLASGOW. (5)
Charbon.	0,783	0,685	0,766	0,410	0,510
Cendres	0,037	0,090	0,024	0,050	0,040
Matières volatiles .	0,180	0,225	0,210	0,540	0,450
	1,000	0,000	1,000	1,000	1,000

(1) *Houille d'Eschweiller*, près Aix-la-Chapelle (grand duché du Rhin). Elle se trouve dans un terrain de grès. Elle est feuilletée, d'un beau noir, et très éclatante. Elle brûle avec une flamme très longue, et en se boursoufflant beaucoup. Elle produit 31 de plomb avec

la litharge, d'où il suit qu'elle équivaut à 0,90 de charbon. Les matières volatiles qui s'en dégagent par la calcination se composent de 0,08 de gaz, et de 0,10 d'eau et de bitume, et elles équivalent à 0,13 de charbon. Les cendres sont argileuses et contiennent une petite quantité de sulfate de chaux.

(2) *Houille de Saint-Pierre-la Cour* (département de la Mayenne). Elle se trouve dans un terrain de grès. Elle est très éclatante, d'un noir pur; sa cassure est inégale dans presque tous les sens, et lamelleuse seulement çà et là; elle est tellement fragile qu'elle tombe en poudre grenue sous la pression des doigts. Sa poussière porphyrisée est d'un brun chocolat foncé. Elle se ramollit à la moindre impression de la chaleur, en laissant dégager un peu d'eau, puis elle se fond complétement, et donne des huiles jaunâtres en se boursouflant excessivement. Elle brûle avec flamme et fumée, en répandant une odeur purement bitumineuse. Elle produit 27 de plomb, avec la litharge, et elle équivaut par conséquent à 0,79 de charbon. Les matières volatiles se composent de 0,11 de gaz, 0,01 d'eau et 0,105 de substances huileuses, et elles équivalent à 0,105 de charbon. Le plus souvent, les cendres sont blanches; mais quelquefois elles sont colorées en rouge par de l'oxide de fer qui provient du grillage des pyrites.

(3) *Houille d'Obernkirchen*, près Bückebourg, principauté de Schauenbourg, à l'ouest des montagnes du Hartz. La couche a $0^{m},60$ de puissance et une inclinaison de 4° à 5°. Elle est interposée entre des grès, qui prennent la texture schisteuse au contact du combustible. Quelques personnes croient qu'elle appartient à la partie

supérieure des formations jurassiques qui l'avoisinent; mais la plupart des géologues la considèrent comme dépendante du grès qui occupe la partie inférieure du terrain de craie.

Cette houille est d'un beau noir très éclatant, lamelleuse, fragile, et se casse en fragmens rhomboïdaux; sa poussière est d'un noir tirant un peu sur le brun; sa pesanteur spécifique est de 1,276 à 1,290. Lorsqu'on la calcine, elle se fond promptement en masse pâteuse, et laisse un coke compacte ou à petits pores, d'un beau gris métallique. Chauffée au contact de l'air, elle s'embrase promptement, en se ramollissant et en se collant, elle répand une flamme jaune, peu élevée, accompagnée de fumée, et elle exhale l'odeur franche du bitume. Elle produit, avec la litharge, 30,9 de plomb, d'où il suit qu'elle équivaut à 0,91 de charbon, et que les 0,21 de matières volatiles représentent 0,144 de ce combustible. Les cendres sont d'un blond pâle et se composent d'argile, mêlée d'une certaine quantité de chaux.

On sait que les formations calcaires ne fournissent en général que des houilles très médiocres. La houille de Schauenbourg, qui appartient à une semblable formation, est donc remarquable par son excellente qualité, elle est comparable aux meilleures de celles que l'on rencontre dans les terrains de grès. On en fait du coke, que l'on emploie maintenant avec grand avantage dans toutes les usines métallurgiques du Harz.

(4) *Cannel coal du Vigan* (Lancashire). Exploité dans un terrain de grès houiller. Il est compacte, à cassure conchoïde luisante dans tous les sens, d'un noir peu foncé et un peu brun. Sa poussière est noire, tirant aussi

un peu sur le brun. Chauffé dans un tube de verre, il décrépite faiblement, donne d'abord de l'eau pure et ensuite des huiles de plus en plus épaisses. Par calcination en vase clos, il laisse un coke qui jouit d'un grand éclat métallique ; les différens morceaux se ramollissent sans se boursouffler et se collent tous ensemble, mais la masse n'éprouve pas de fusion complète et ne se boursouffle aucunement. Il s'embrase très aisément en décrépitant un peu, et brûle avec une longue flamme, accompagnée de beaucoup de fumée : les morceaux continuent à brûler long-temps après qu'on les a retirés du foyer, et ils laissent des cendres très légèrement briquetées. Chauffée avec la litharge, cette houille ne donne que 23,5 de plomb, et elle n'équivaut par conséquent qu'à 0,69 de charbon. Les 0,54 de matières volatiles qu'elle abandonne par la distillation, ne représentent donc que 0,28 de ce combustible, ce qui fait voir qu'elles sont très oxigénées.

(5) *Cannel coal des environs de Glasgow* (Écosse). Exploité dans un terrain de grès, qui fournit un grand nombre d'autres variétés de houilles. Il a absolument le même aspect que celui du Vigan, et il brûle de la même manière. Par calcination, il donne un coke d'un gris métallique, éclatant à l'extérieur, mais d'un noir grisâtre à l'intérieur. Les morceaux décrépitent sans se fendiller, ils ne changent ni de forme ni de volume; mais ceux qui se trouvent en contact immédiat se soudent les uns avec les autres sans se ramollir. Il produit 24,9 de plomb, avec la litharge, d'où il suit qu'il équivaut à 0,733 de charbon, et que les matières volatiles ne représentent que 0,223 de ce combustible.

Le cannel coal est une houille d'assez bonne qualité, mais qui doit être qualifiée de houille sèche. Il n'est pas du tout attaqué par la potasse caustique bouillante.

Lignites.

Il est incontestable aujourd'hui que les matières combustibles qui sont enveloppées dans les couches pierreuses dont se compose l'écorce du globe, sont le produit de l'altération plus ou moins profonde d'arbres et de plantes d'espèces diverses. La cause, quelle qu'elle soit, qui, par son action chimique, a converti de si grandes masses végétales en houilles de toutes qualités, très énergique dans l'origine, s'est successivement affaiblie, et elle paraît être tout à fait anéantie actuellement. Les combustibles qui se trouvent dans les terrains intermédiaires et secondaires sont ceux auxquels on applique particulièrement la dénomination de houille, et l'on appelle *lignites* ceux qu'on rencontre dans les terrains tertiaires, parce qu'en général on y reconnaît encore la texture du bois. Mais il est vrai de dire que tous les combustibles tertiaires ne sont pas ligneux, et qu'il n'est pas rare de rencontrer des lignites dans la formation crayeuse et même dans des formations antérieures. On va en voir un exemple dans le tableau suivant, qui présente la composition d'un certain nombre de lignites.

	VAL-PINEAU. (1)	GARDANNE. (2)	FUVEAU. (3)	SAINT MARTIN DE VAUD. (4)	KOEP FUARCH. (5)	ELBOGEN. (6)
Charbon	0,365	0,418	0,360	0,450	0,410	0,240
Cendres	0,065	0,152	0,110	0,110	0,120	0,067
Matières volatiles	0,570	0,430	0,530	0,440	0,470	0,693
	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

(1) *Lignite de Val-Pineau* (Sarthe), entre Alençon et Mamers. Il se trouve dans l'oolithe inférieure. Il est compacte, à cassure unie et luisante, noir, çà et là brunâtre : on y reconnaît la texture du bois. Il brûle avec flamme sans se ramollir ni changer de forme. A la distillation, il donne 0,18 d'eau acide, beaucoup d'huile jaune très volatile, une très petite quantité seulement de goudron brun, et 0,156 de substances gazeuses. Par la combustion, il laisse des cendres presque blanches, qui sont purement argileuses. Il donne, avec la litharge, 19,25 de plomb, et équivaut par conséquent à 0,57 de charbon, d'où il suit que les matières volatiles ne représentent que 0,205 de ce combustible ; aussi remarque-t-on qu'elles renferment beaucoup d'eau.

Il y a des lignites qui se dissolvent en grande partie dans l'ammoniaque ou dans la potasse, comme on le verra plus loin; mais le lignite de Val-Pineau n'est pas sensiblement attaquable par ces alcalis.

(2) *Lignite de Gardanne,* près Aix (Bouches-du-Rhône), faisant partie d'un terrain calcaire tertiaire d'eau douce. Il est schisteux ou feuilleté, d'un noir brillant, à cassure conchoïde ou unie, assez dur. Il contient,

outre de l'argile, environ 0,044 de pyrite : aussi laisse-t-il des cendres très rouges, et dans lesquelles on trouve une petite quantité d'acide sulfurique. Il ne change pas de forme par la calcination, et laisse dégager de l'eau acide, une huile jaunâtre qui se fonce en couleur à l'air, et une assez grande quantité de goudron épais. Il donne 22 de plomb, avec la litharge; son équivalent en charbon est donc de 0,645, et celui des matières volatiles de 0,227. L'ammoniaque ne l'attaque pas, mais la potasse lui fait perdre environ 0,01 de son poids en se colorant en brun.

(3) *Lignite de Fuveau*, près Martigues (Bouches-du-Rhône), gisant dans le même terrain que le lignite de Gardanne. Il est compacte, un peu rubanné, d'un noir tirant sur le gris, assez éclatant, à cassure presque lisse. Sa poussière est d'un noir légèrement brunâtre. Par la calcination, il se fendille sans se fondre ni même se déformer, et il laisse un coke noir brillant, mais non métalloïde. Les matières volatiles se composent de 0,17 de gaz, 0,13 au moins d'eau acide et d'huile, et de bitume. Ses cendres sont parfaitement blanches et renferment le cinquième de leur poids de chaux. Il produit, avec la litharge, 21 de plomb, et équivaut par conséquent à 0,68 de charbon, d'où il suit que les 0,53 de substances volatiles ne représentent que 0,27 de ce combustible. L'ammoniaque n'attaque pas le lignite de Fuveau; mais la potasse caustique bouillante en dissout environ la cinquième partie et prend une couleur brune extrêmement foncée.

(4) *Lignite de Saint-Martin-de-Vaud* (canton de Vaud), qui se trouve en couches dans la mollasse. Il est

compacte, d'un noir terne, à cassure presque unie, très fragile. Par calcination, il ne change ni de forme ni d'aspect, et il laisse dégager 0,29 de matières liquides, contenant une grande quantité de goudron très épais, et 0,15 de substances gazeuses. Il brûle avec une flamme longue, accompagnée de beaucoup de fumée, sans répandre d'odeur désagréable. Ses cendres contiennent :

0,39	d'argile,
0,43	d'oxide de fer,
0,28	de sulfate de chaux.
1,00	

Le sulfate de chaux se trouve en totalité tout formé dans le lignite, qui d'ailleurs ne renferme pas de pyrites. Il est absolument inattaquable par l'ammoniaque. Il produit avec la litharge, 22,6 de plomb, ce qui donne pour son équivalent en charbon 0,665, et pour celui des 0,44 de matières volatiles 0,215.

(5) *Lignite de Koep-Fuarch,* près Horgen, sur le bord du lac de Zurich, en couches dans la mollasse. Il est compacte, d'un noir un peu gris, mais luisant, rubanné de zones parallèles, les unes plus noires que les autres, parsemé de taches blanches, dues à un mélange de carbonate de chaux. Sa cassure est unie ou conchoïde. Par calcination, il donne un coke luisant, mais non métalloïde, ayant à peu près le même aspect que le lignite intact et qui conserve exactement la forme des morceaux. Il brûle avec une flamme accompagnée de beaucoup de fumée, en répandant une odeur bitumineuse, et il laisse des cendres d'un blond pâle, qui font gelée avec

les acides, par l'effet de la réaction de la chaux qu'elles renferment sur l'argile.

Ce lignite, débarrassé du carbonate de chaux dont il est mélangé, au moyen de l'acide muriatique, ne cède rien à l'ammoniaque, mais la potasse caustique lui fait perdre un cinquième de son poids. Le résidu, devenu inattaquable et bien lavé, a le même aspect que le lignite non altéré; sa poussière est noire, et, en le brûlant par la litharge, on trouve qu'il équivaut à 0,60 de charbon.

(6) *Lignite d'Elbogen,* en Bohême. Il forme une couche puissante dans un terrain argileux tertiaire. On l'emploie pour cuire la porcelaine dans la manufacture de MM. Haidinger. Il est compacte, homogène comme du jayet, à cassure conchoïde luisante, noir, mais sa poussière est couleur de tabac claire. Par calcination, il décrépite légèrement, en laissant dégager de l'eau, puis il se volatilise des huiles qui exhalent une odeur bitumineuse non désagréable, et il reste un coke non aggloméré, mais dont les morceaux sont un peu arrondis sur les bords; la proportion des gaz s'élève à 0,14 ou 0,15. Il brûle en répandant une grande fumée et avec une longue flamme, et le coke qui reste s'incinère ensuite comme du charbon de bois. Les cendres sont de couleur briquetée pâle, et se composent d'argile mêlée d'une petite quantité d'oxide de fer et de chaux.

Ce lignite produit 18,2 de plomb avec la litharge : il équivaut donc à 0,54 de charbon, et la partie volatile à 0,30. Sous le rapport calorifique, il est de beaucoup préférable au bois et même aux meilleures tourbes. Mis en digestion dans de l'ammoniaque, il perd les 0,10 de son poids; traité ensuite par la potasse, il se réduit à

0,78, et le résidu donne, avec la litharge, la même proportion de plomb que le lignite intact.

On exploite, dans trois endroits différens de la Grèce, savoir : 1° en Élide, sur les bords de l'Alphée; 2° à Triphilis, en Messénie; 3° à Koumi, en Eubée, des lignites dont les propriétés sont remarquables; ils se trouvent dans un terrain que l'on croit être tertiaire, et contemporain au calcaire d'eau douce parisien. Des échantillons de ces lignites ayant été rapportés en France, et remis au laboratoire de l'École des Mines, par monsieur le consul général d'Eichtahl, je me suis occupé de leur examen chimique. Ils sont feuilletés, à feuillets épais, très fendillés, à cassure inégale conchoïde en petit, d'un noir pur, mat ou peu luisant. Ils présentent beaucoup d'indices d'organisation, et il y a des morceaux qui ont conservé entièrement la structure du bois. Leur poussière est d'un brun foncé, presque noire. Chauffés dans un tube de verre, ils laissent dégager beaucoup d'eau pure et ensuite une huile blanche ou d'un jaune de miel, peu odorante, et tellement volatile, qu'elle sort entièrement du tube. Il ne se produit pas du tout d'huiles épaisses, et le résidu a absolument le même aspect que le lignite naturel.

Par calcination, les morceaux se fendillent, mais sans se briser, se déformer ou se ramollir, et il reste un coke d'un gris noir ou d'un gris mat, à peine métalloïde.

Ces lignites s'embrasent très aisément et brûlent avec flamme, presque sans fumée, et en répandant une odeur bitumineuse faible; et le résidu se consume ensuite lentement, sans exhaler aucune odeur sulfureuse. Ils laissent des cendres qui se composent essentiellement d'argile et

de chaux, et qui renferment quelquefois une trace de sulfure de calcium.

La potasse et l'ammoniaque en séparent, en les dissolvant, des acides organiques, analogues à l'*ulmine*, qui s'y trouvent en proportion plus ou moins grande, et qui y sont contenus en état de combinaison avec de la chaux, du moins pour la plus grande partie, ce que l'on n'avait pas encore observé. Ces trois lignites ont donné à l'analyse les résultats suivans :

	ALPHÉE. (1)	TRIPHILIS. (2)	KOUMI. (3)
Charbon......	0,275	0,310	0,340
Cendres......	0,160	0,180	0,125
Matières volatiles.	0,565	0,510	0,535
	1,000	1,000	1,000

(1) *Lignite des bords de l'Alphée.* Il donne, avec la litharge, 16,3 de plomb, et il équivaut par conséquent à 0,475 de charbon, tandis que les 0,565 de matières volatiles n'en représentent que 0,20.

Lorsqu'on le distille lentement, il passe d'abord 0,20 d'eau à peu près pure, mais rougissant légèrement le tournesol, puis il se produit des vapeurs blanches épaisses qui se condensent dans le récipient, sous forme d'un enduit visqueux presque solide, couleur de miel; après cela, et jusqu'à la fin, vient une huile rouge, mais en petite quantité, et qui est très volatile, puisqu'elle passe en totalité dans le col de la cornue, et qu'il ne s'en dépose pas de traces dans le dôme. Ces huiles s'altèrent rapidement

à l'air, et deviennent d'un rouge de plus en plus foncé ; elles exhalent une odeur résineuse désagréable. Elles se dissolvent presque en totalité dans l'alcool et dans la potasse ; elles se dissolvent aussi, mais partiellement, dans l'ammoniaque ; en saturant les liqueurs alcalines avec un acide, la substance organique s'en sépare sous forme de grumeaux couleur de miel et de consistance molle.

La potasse caustique attaque fortement le lignite de l'Alphée, et en dissout plus des trois quarts : la liqueur est d'un brun très foncé. L'ammoniaque caustique ne l'attaque aucunement, mais le carbonate d'ammoniaque le dissout en grande partie, comme la potasse. Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'acide muriatique, il ne se dissout pas la plus petite trace de matière combustible, mais toute la chaux se dissout sans qu'il se manifeste la plus légère effervescence, ce qui prouve que cette terre est à l'état de combinaison avec un acide organique. La liqueur muriatique renferme 0,028 d'oxide de fer et d'alumine, qui proviennent de l'argile, et 0,06 de chaux. La matière, traitée par l'acide muriatique, étant mise en digestion avec de l'ammoniaque caustique, laisse dissoudre au moins 0,20 de la substance organique qui était auparavant combinée avec la chaux, et qui donne à la dissolution une couleur brune, excessivement intense. La partie insoluble est noire et remplie d'une multitude de parties filamenteuses, qui lui donnent l'aspect d'un feutre : elle est encore en partie soluble dans la potasse. Le résidu, desséché, donne 20 fois son poids de plomb avec la litharge ; les 0,71 qui restent après l'action de l'acide muriatique et de l'ammoniaque en donneraient

donc seulement 14,2, et comme le lignite intact en produit 16, il s'ensuit que les 0,20 de substances organiques, dissoutes par l'ammoniaque, n'en donnent que 1,8, et n'équivalent par conséquent qu'à 0,053 de charbon, ou aux 0,265 de leur poids. Elles sont donc très oxigénées : on ne peut cependant tirer de cette expérience aucune conséquence précise relativement à leur composition, parce qu'elles sont probablement combinées dans le lignite avec une certaine quantité d'eau.

Le lignite de l'Alphée, après qu'il a été soumis à l'action de l'acide muriatique et de l'ammoniaque, et qu'il a été bien desséché, ne donne, à la distillation, que très peu d'eau et d'huile couleur de miel, mais au contraire beaucoup de cette huile rouge, assez volatile pour qu'elle passe en totalité dans le récipient et le col de la cornue à la chaleur sombre. Le résidu pèse 0,60; mais, par la calcination au creuset de platine, il se réduit à 0,54, qui, par combustion, laissent 0,0 de cendres argileuses, en sorte que l'analyse donne :

Charbon	0,445
Cendres............	0,095
Matières volatiles	0,460
	1,000

On a vu plus haut que cette matière produit 20 de plomb, avec la litharge; il en résulte qu'elle équivaut à 0,59 de charbon, et que les 0,460 de matières volatiles qu'elle abandonne par la calcination, représentent 0,155 de ce combustible.

La dissolution ammoniacale. de l'acide organique,

extrait du lignite de l'Alphée, perd promptement son excès d'alcali, sans se troubler, lorsqu'on la soumet à l'évaporation ; en la concentrant fortement, elle se prend en masse sirupeuse, non susceptible d'être filtrée. Si on l'évapore tout à fait à siccité, elle donne une substance brune, cassante, presque insoluble dans l'eau et même dans l'ammoniaque. La dissolution ammoniacale, débarrassée de son excès d'alcali par l'ébullition, est complétement décolorée par les sels terreux et métalliques (baryte, chaux, magnésie, alumine, fer, zinc, cobalt, cuivre, etc.). La base du sel forme, avec l'acide organique, un nouveau sel qui est tout à fait insoluble dans l'eau, puisque la liqueur se décolore complétement. Ces divers sels sont floconneux et d'un brun très foncé. Il est probable que l'on pourrait les fixer sur les étoffes.

L'acide organique est séparé de sa combinaison ammoniacale par tous les acides forts, entre autres par l'acide sulfurique étendu. Il se dépose peu à peu en flocons d'un brun rouge, légers, qui se rassemblent au fond du vase à l'état d'une matière visqueuse, et que l'on peut aisément filtrer et laver complétement. Il a la consistance d'un extrait ; par la dessiccation il diminue considérablement de volume, et se prend en morceaux compactes, à cassure conchoïde éclatante, d'un beau noir comme le jayet. Sa poussière est d'un noir un peu brun. Par distillation, il ne change ni de forme ni d'aspect, et il ne laisse dégager que des substances huileuses. Il ne produit, avec la litharge, que 15,4 de plomb, d'où il suit qu'il n'équivaut qu'à 0,453 de charbon. Il est donc très oxigéné. Il a les plus grands rapports avec l'*ulmine* ;

mais l'analyse élémentaire pourra seule faire voir si ces deux acides sont identiques.

Si l'on verse de l'acide sulfurique concentré sur le lignite de l'Alphée, puis qu'on y ajoute une petite quantité d'eau, et qu'on laisse digérer à froid, il y a action prompte, sans production d'acide sulfureux ni dégagement d'aucun gaz, et la liqueur devient d'un brun très foncé. Néanmoins, la totalité du lignite ne se dissout pas, et la partie dissoute est évidemment l'acide organique. Si l'on étend d'eau, l'acide dissous se précipite aussitôt en totalité sous forme de flocons bruns, et la liqueur devient tout à fait incolore. Mais comme ces flocons sont plus légers que le résidu de lignite non attaqué, on peut aisément séparer l'un de l'autre par lévigation; on trouve ainsi que la partie insoluble desséchée est réduite à 0,50. C'est donc là un excellent moyen d'en extraire l'acide organique. Cet acide, ainsi préparé, est soluble dans l'ammoniaque, et se dissout aussi en petite quantité dans l'alcool.

(2) *Lignite de Triphilis.* Il est tout à fait semblable au précédent. Il donne 16,3 de plomb avec la litharge: il équivaut donc à 0,484 de charbon et la matière volatile à 0,17 seulement.

Il ne contient que 0,028 de chaux, qui s'y trouve en totalité combinée avec un acide organique soluble dans l'ammoniaque, mais seulement après qu'il a été séparé de cette terre par l'acide muriatique. 100 gr. de lignite traités par l'acide muriatique et desséchés se sont réduits à 84^{g},5, ce qui prouve qu'il a dû se dégager de l'eau en même temps que la chaux s'est dissoute avec une certaine quantité d'alumine et d'oxide de fer. Sou-

mis ensuite à l'action de l'ammoniaque et bien lavé, le résidu s'est réduit à 64 gr. : il s'est donc dissous 19g,15 d'acide organique. La matière ainsi traitée et bien desséchée a donné à l'analyse :

Charbon	0,370
Cendres............	0,160
Matières volatiles	0,470
	1,000

(3) *Lignite de Koumi.* Il est semblable aux précédens, et il jouit des mêmes propriétés ; mais il ne contient qu'une faible proportion d'acide organique qui s'y trouve en combinaison avec environ 0,015 de chaux. Il produit 15,8 de plomb avec la litharge et équivaut par conséquent à 0,466 de charbon, et les 0,535 de matières volatiles qu'il abandonne par la calcination représentent 0,126 de ce combustible.

On trouve dans la plupart des mines de lignite des débris de végétaux ligneux, des branches et jusqu'à des arbres tout entiers qui ont conservé non seulement la structure, mais même la flexibilité, la couleur et toutes les propriétés physiques des bois ordinaires. La mine d'Usnach, située près de Roperschewyl, dans les mollasses qui bordent la rive septentrionale du lac de Zurich, est remplie de semblables débris. Ils s'y trouvent en morceaux de toute grosseur, fracturés et souvent aplatis : ces morceaux sont enduits de toutes parts de la matière même du lignite, mais on peut aisément en détacher celle-ci et se procurer du bois fossile pur. Ce bois est très fibreux, flexible, dur, susceptible d'être travaillé et de

prendre un beau poli, et d'un brun de noyer foncé. Il donne à l'analyse :

Charbon..........	0,196
Cendres..........	0,014
Matières volatiles...	0,790
	1,000

Il produit avec la litharge 14,6 de plomb au moins, équivalant à 0,43 de charbon, dont 0,234 proviennent des matières volatiles. Ces résultats prouvent que le bois d'Usnach a dû subir une certaine altération dans le sein de la terre, puisque les bois ordinaires ne produisent pas, à beaucoup près, autant de charbon par la calcination rapide et qu'ils ne sont pas aussi riches en combustible.

Tourbes.

On trouve des dépôts considérables de tourbes à la surface du sol dans un grand nombre d'endroits, principalement dans les lieux marécageux. Depuis que le bois est devenu rare, on a appris à appliquer ce combustible à des usages très variés et presque toujours avec grand avantage. Il se compose essentiellement de débris de végétaux de toutes sortes, les uns intacts et les autres plus ou moins altérés par l'effet d'une longue exposition à l'action de l'air et de l'humidité. Les végétaux altérés tels qu'ils se trouvent dans la tourbe, constituent une substance particulière à laquelle Thaër et Einof ont reconnu les propriétés acides, que MM. Dœbereiner et Springel ont nommée *acide de l'humus*, et qui plus tard

a reçu le nom *d'ulmine*. Cette substance est plus riche en carbone et moins oxigénée que le bois, en sorte que si on la trouvait pure elle développerait en brûlant beaucoup plus de chaleur que ce dernier; aussi, quoiqu'elle soit mélangée dans les tourbes avec des végétaux non altérés et du sable, il est rare qu'à poids égaux, celles-ci ne donnent pas plus de chaleur que les bois ordinaires. Le sable dont les tourbes sont mélangées s'y trouve dans des proportions extrêmement variées, et il est toujours de même nature que les roches environnantes, ce qui prouve qu'il est uniquement formé des débris de celles-ci. On a dit souvent que les tourbes contenaient des pyrites de fer; mais ce fait n'a pas encore été constaté. A la vérité, il y a des tourbes qui laissent des cendres sulfureuses et qui donnent à la distillation une certaine quantité de gaz hydrogène sulfuré; mais quand on les examine de près on voit que la matière sulfureuse de la cendre est du sulfure de calcium et non du sulfure de fer, et tout porte à croire que quand il y a du soufre dans une tourbe, il s'y trouve tout entier à l'état de sulfate de chaux. La seule espèce minérale qui paraisse se former journellement dans les tourbes est le phosphate de fer bleu; il s'y rencontre en amas pulvérulens, et encore ne l'observe-t-on qu'assez rarement.

L'ulmine contenue dans les tourbes se dissout toujours dans la potasse, ce que Proust avait déjà observé. Elle se dissout toujours aussi dans le carbonate d'ammoniaque; mais l'ammoniaque caustique tantôt la dissout et tantôt ne la dissout pas. Elle la dissout lorsque la tourbe ne contient pas du tout de chaux, et au contraire elle ne

ne dissout pas ou n'en dissout qu'en partie, lorsque la tourbe est calcaire. Dans ce dernier cas, si l'on fait d'abord digérer la tourbe avec de l'acide muriatique, toute la chaux se dissout et après cela l'ulmine devient soluble en totalité dans l'ammoniaque. Ainsi, sous tous les rapports, les tourbes se comportent avec les alcalis de la même manière que les lignites de la Grèce : il est d'après cela indubitable que, comme dans ces lignites, l'acide organique s'y trouve souvent en combinaison avec de la chaux et forme un sel sur lequel l'ammoniaque n'a pas d'action, mais que la potasse et le carbonate d'ammoniaque peuvent décomposer. Ce n'est cependant pas la chaux qui détermine la transformation de la matière ligneuse en ulmine, car il y a des tourbes qui ne sont presque que de l'ulmine pure et qui ne renferment pas de chaux; mais c'est au contraire l'ulmine qui, par sa puissance acide, donne naissance à l'ulmate de chaux en chassant l'acide carbonique du carbonate de chaux, quand les matières terreuses mêlées dans la tourbe sont calcaires. Effectivement on remarque que quand le carbonate de chaux domine dans ces matières terreuses, il ne se dissout pas du tout d'ulmine dans l'ammoniaque. L'ulmine des tourbes est soluble dans l'acide sulfurique concentré, et est précipitée en totalité par l'eau de cette dissolution tout comme l'acide organique des lignites de la Grèce et on peut très facilement l'extraire et l'obtenir à l'état de pureté par ce moyen.

Je cite ici l'analyse de trois tourbes pour exemples :

	ICHOUX. (1)	CROUY. (2)	KOENIGSBRUNN. (3)
Charbon.	0,275	0,215	0,244
Cendres.	0,049	0,188	0,050
Matières volatiles.	0,676	0,597	0,706
	1,000	1,000	1,000

(1) *La tourbe d'Ichoux* (département des Landes) est herbacée, brune, compacte, mais très légère, car elle ne pèse, après qu'elle a été desséchée à l'air, que 176 k. le stère. Elle donne 15,3 de plomb avec la litharge et équivaut par conséquent à 0,450 de charbon. Les matières volatiles qu'elle laisse dégager par la distillation se composent de 0,18 d'eau acidulée, 0,256 d'huiles et de goudron et de 0,24 de substances gazeuses. Les cendres ne renferment qu'un dixième de leur poids de chaux tout au plus. Lorsqu'on la fait digérer dans de l'ammoniaque, il se dissout au moins la moitié de son poids d'ulmine, la potasse en enlève ensuite 0,08 à 0,10, et il reste une matière herbacée qui ne pèse que 0,35.

(2) On exploite à Crouy sur Ourcq, auprès de Meaux (départ. de Seine-et-Marne), un grand nombre de variétés de tourbes. Celle dont on rapporte ici l'analyse est la plus compacte; elle pèse 450 k. à 500 k. le stère, après qu'elle a été desséchée à l'air. Elle est d'un brun très foncé. L'ammoniaque lui enlève au moins 0,14 d'ulmine; le résidu traité ensuite par l'acide muriatique laisse dissoudre 0,023 de chaux sans effervescence, après quoi l'ammoniaque dissout encore plus de 0,45 d'ul-

mine. La partie non dissoute, qui est très brune, est encore fortement attaquable par la potasse.

(3) La tourbe de Kœnigsbrunn s'exploite sur un plateau de calcaire jurassique, qui sépare le versant du Danube du versant du Neker, près de l'usine royale de Kœnigsbrunn, à deux lieues d'Aalen, en Wurtemberg. Elle est d'un brun foncé et ne renferme presque pas de matières organiques intactes ; elle est compacte, mais très légère, parce qu'elle contient peu de matières terreuses ; elle surnage l'eau lorsqu'elle n'en est pas imbibée. On a trouvé qu'elle donne 14,3 de plomb avec la litharge, et qu'ainsi elle équivaut à 0,43 de charbon. La cendre contient au moins moitié de son poids de chaux et n'exhale aucune odeur sulfureuse avec les acides, ce qui prouve que la tourbe ne renferme pas de sulfate de chaux. Cette tourbe est à peine attaquée par l'ammoniaque et elle ne l'est que difficilement par le carbonate d'ammoniaque ; mais elle se dissout pour la plus grande partie dans la potasse caustique ; et, après qu'on l'a traitée par l'acide muriatique, l'ammoniaque lui enlève une proportion d'ulmine considérable, quoique moindre que celle que peut prendre la potasse.

La tourbe lorsqu'elle n'est pas trop mélangée de terre est en général un combustible excellent et comparable aux meilleurs bois, sous le rapport calorifique. Mais elle a le défaut d'être trop légère et par suite de ne pouvoir que difficilement produire une haute température, à cause du grand espace qu'elle occupe dans les foyers ; et malheureusement les plus pures, et par conséquent les meilleures, sont en général aussi les plus légères. On a cherché à remédier à cet inconvénient en comprimant

fortement les pains moulés et déjà en partie desséchés à l'air, à l'aide d'une presse hydraulique ; mais d'abord ce moyen est fort dispendieux et ensuite il ne remplit qu'imparfaitement son but, parce qu'en raison de la grande élasticité de la matière, il arrive que le centre des pains ne se contracte que très peu et qu'il retient encore une quantité d'eau considérable. A Kœnigsbrunn, où l'on en a fait l'essai, on a remarqué en outre que l'eau, expulsée par la force de compression, entraîne en pure perte une quantité très notable de matière combustible, qui la colore en brun, et on a abandonné cette méthode pour lui substituer un autre procédé qui a eu un plein succès, et dont on fait actuellement un usage habituel. Ce procédé consiste à dessécher artificiellement les pains en les jetant pêle-mêle dans une espèce de four à briques que l'on entretient à une température de très peu plus élevée que celle de l'ébullition de l'eau, et que l'on chauffe avec des menus débris de tourbe de la plus mauvaise qualité et qui n'ont presque aucune valeur. Les pains ainsi desséchés acquièrent une compacité et une dureté telles qu'on ne peut les briser qu'avec difficulté, et en même temps leur volume se trouve réduit de près de moitié. On emploie avec grand avantage à Kœnigsbrunn la tourbe contractée par dessiccation artificielle, à chauffer des fours à réverbère dans lesquels on soumet la fonte à une seconde fusion, ainsi qu'à diverses autres opérations métallurgiques.

Bois et charbon de bois.

J'ai fait connaître dans mon *Traité des essais par la voie sèche* (tome 1er, pag.248) , la composition d'un

grand nombre de bois d'espèces variées et le pouvoir calorifique de chacun. On remarque que, parmi les bois communs, ceux qui ne sont pas résineux ont à peu près tous la même composition et qu'ils produisent en grand la même proportion de charbon, lorsqu'on les soumet à la même méthode de carbonisation. En outre, j'ai encore trouvé que tous les charbons préparés en grand autrement que par distillation, renferment exactement la même proportion de matières fixes et de matières volatiles combustibles, non décomposées par l'opération. Je citerai ici pour exemple l'analyse du bois de hètre de Niederbrunn (Bas-Rhin), et du charbon qu'on en extrait pour le service des usines à fer de MM. Diétrich. J'ai examiné séparément des morceaux de bois provenant du corps de grands arbres et de branchages détachés des mêmes arbres, et les résultats ont été absolument identiques. On a eu :

Eau hygrométrique.....	0,1373
Matières volatiles	0,7274
Charbon.............	0,1333
Cendres.............	0,0020
	1,0000

On qualifie d'eau hygrométrique celle que l'on dégage du bois en exposant celui-ci à une température d'environ 80° C. jusqu'à ce qu'il cesse de diminuer de poids. Ce bois a donné 13 de plomb avec la litharge, d'où il suit qu'il équivaut à 0,384 de carbone et qu'il faudrait 0,25 de ce combustible pour produire le même effet calorifique que les 0,7274 de matières volatiles qui se dégagent dans

a carbonisation en petit, c'est-à-dire opérée en exposant brusquement le bois à une chaleur très forte.

En faisant bouillir de la sciure fine de hêtre de Niederbrunn avec de l'eau jusqu'à ce que la liqueur cesse de se colorer et faisant dessécher avec soin le résidu, on trouve qu'elle éprouve une diminution de poids de 0,22, et comme il a dû se dégager 0,1373 d'eau hygrométrique, il reste 0,0827 pour la proportion des matières combustibles qui se sont dissoutes. La sciure ainsi lavée et desséchée donne 13,7 de plomb avec la litharge; il en résulte que les 0,0827 de matières solubles sont peu oxigénées et qu'elles équivalent à près de 0,07 de carbone. Ce résultat, confirmé d'ailleurs par un grand nombre d'autres expériences, montre quelle perte considérable de matières combustibles les bois peuvent éprouver par le flottage.

Le charbon préparé soit avec les tronçons soit avec les branchages de hêtre de Niederbrunn et enfermé tout chaud dans des flacons hermétiquement bouchés, au moment où il sortait des fauldes, a été trouvé composé de :

Charbon..........	0,914
Cendres..........	0,014
Matières volatiles...	0,072
	1,000

Et d'après la quantité de plomb qu'il donne avec la litharge, l'équivalent en carbone des 0,072 de matières volatiles paraît être de près de 0,050.

Le charbon tel qu'on le trouve dans le commerce et tel qu'on l'emploie habituellement dans les arts, perd 0,14 à 0,15 de son poids lorsqu'on le calcine à la chaleur

blanche, parce qu'il renferme, en outre des matières volatiles combustibles, de l'eau hygrométrique qu'il prend rapidement dans l'atmosphère, et dont la proportion s'élève en général de 0,07 à 0,08.

Dans la carbouisation du bois les substances volatiles qui se dégagent sont de moins en moins oxigénées. Il serait fort intéressant de suivre les progrès de la décomposition. Cela ne pourrait se faire en petit qu'avec quelque difficulté et l'on n'a pas encore tenté de le faire en grand; mais nous avons heureusement quelques termes dont la comparaison présente de l'intérêt et qui suffisent pour établir la théorie de l'art : ces termes sont, 1° le bois séché à l'air, 2° le bois séché à l'étuve, 3° le bois carbonisé en brun pour la fabrication de la poudre, 4° le bois carbonisé en noir pour le même usage, 5° le bois distillé pour en extraire l'acide acétique, etc., 6° le bois carbonisé en meules par les méthodes ordinaires, 7° et enfin le charbon calciné au blanc. J'ai déjà dit que l'expérience avait fait voir que les bois communs, chêne, charme, bourdenne, etc., simplement séchés à l'air et tels qu'on les emploie pour la carbonisation, équivalent à 0,38 de carbone. Les mêmes bois lorsqu'on les dessèche dans une étuve entretenue à environ 80° C. éprouvent une perte de 0,13 à 0,14, et comme il ne s'en dégage que de l'eau pure, il s'ensuit qu'après qu'ils ont été ainsi desséchés ils équivalent à 0,47 ou 0,48 de carbone.

Dans les manufactures royales de poudre on prépare deux sortes de charbon, pour être mélangées avec le salpêtre et le soufre; savoir, du charbon roux et du charbon noir. Ces deux sortes de charbon se font avec du bois de bourdenne, en branches écorcées. Ce bois a le même

pouvoir calorifique que le hêtre, mais il diffère de tous les autres bois par la faible proportion de cendres qu'il contient : il n'en renferme que 0,0025.

Pour préparer le charbon roux on distille le bourdenne dans des cylindres qui peuvent en contenir 50 k. et qui ont $1^m,30$ de longueur, $0^m,67$ de diamètre et $0^m,05$ d'épaisseur. On bouche l'extrémité postérieure du cylindre avec un massif de cendres et de menu charbon, épais de $0^m,22$, à travers lequel passent quatre tubes de $0^m,12$ de diamètre. Trois de ces tubes sont habituellement bouchés et servent pour observer, quand on le veut, les progrès de la carbonisation ; le quatrième s'enfonce de $0^m,70$ dans le grand cylindre et donne issue aux gaz et aux vapeurs, qui de là sont conduits dans la cheminée. Deux cylindres sont chauffés par un même foyer, qui se trouve disposé entre eux. On vide les cylindres à 5 heures du matin, on les charge aussitôt et on les chauffe jusqu'à 6 à 7 heures du soir, en entretenant un feu bien égal et modéré ; on arrête l'opération aussitôt que les vapeurs qui se dégagent deviennent jaunâtres. M. Chatelus, élève ingénieur des mines, qui a suivi une opération avec le plus grand soin et qui a pesé et mesuré tous les produits, a trouvé que le bois se réduit aux trois quarts de son volume dans l'opération, et qu'il produit de 0,36 à 0,40 de son poids de charbon. Pour obtenir 100 k. de charbon, qui reviennent à environ 50 fr., on consomme 250 à 277 k. de bourdenne dans les cylindres et 370 k. de bois ordinaire dans le foyer. Le charbon est roux et couleur chocolat ; chauffé dans un tube de verre, avant d'avoir été exposé à l'air, il laisse dégager des matières huileuses épaisses. Il brûle avec une longue flamme ac-

compagnée d'un peu de fumée. Lorsque, après l'avoir réduit en poudre impalpable, on le fait bouillir avec une dissolution de potasse caustique, il devient noir et laisse dissoudre une petite quantité de matière analogue à l'*ulmine*, qui colore la liqueur en rouge-brun. Il donne à l'analyse :

Charbon...........	0,600
Cendres..........	0,007
Matières volatiles...	0,393
	1,000

Il produit 25 de plomb avec la litharge et équivaut à 0,735 de carbone, tandis que les 0,393 de matières volatiles n'équivalent qu'à 0,135 de ce combustible, ou environ au tiers de leur poids. Il résulte de ces données que les 0,640 de matières volatiles qui se dégagent dans l'acte de la carbonisation représentent 0,115 de carbone (0,18 pour 100 de ces matières), et que la perte en substances combustibles est d'un peu moins du tiers de ce que le bois en contient.

M. Grand Besançon, directeur de la poudrière d'Angoulême, a fait carboniser dans les cylindres du bois mort et à moitié pourri. Il a obtenu du charbon roux tellement inflammable qu'on pouvait s'en servir comme d'amadou.

Le charbon noir que l'on prépare dans les fabriques de poudre se fait en brûlant lentement du bois de bourdenne dans des chaudières de fonte de $0^m,65$ de rayon et de $0_m,02$ d'épaisseur. On consomme 250 k. de bois dans chaque opération, et l'on obtient les 0,23 de son poids de charbon, ou 57 k $\frac{1}{2}$; ce charbon revient à 53 fr. 50

les 100 k. ; mais on ne peut tirer aucune déduction rigoureuse de ces faits, parce qu'il se brûle toujours une certaine quantité de bois dans la chaudière, ce qui est attesté par les cendres dont le charbon est mélangé et que l'on est obligé d'en séparer par le vannage. Le produit réel, par rapport au bois qui échappe à la combustion, doit être d'environ 0,30. Ce charbon est tendre et léger, mais sa poussière est d'un noir décidé. Il brûle avec une flamme courte et très claire et sans trace de fumée. Avant d'avoir été exposé à l'air, il donne à l'analyse :

Charbon..........	0,741
Cendres..........	0,009
Matières volatiles...	0,250
	1,000

Sa combustion par la litharge produisant 28,8 de plomb, il équivaut à 0,846 de carbone ; d'où il suit que les 0,25 de matières volatiles équivalent à 0,107 de ce combustible, et 1,000 de ces matières à 0,428.

On prépare du charbon par distillation dans plusieurs localités du royaume, et notamment à Choisy, près Paris, en chauffant des menues branches dans de grands cylindres en fer. Le charbon obtenu par cette méthode n'est pas de très bonne qualité, parce qu'il est beaucoup plus léger que celui qui provient des meules ; néanmoins dans certains lieux, et notamment près des grandes villes, comme on trouve aisément le débit de ce charbon pour l'usage des cuisines auquel il convient parfaitement, et que d'ailleurs on a pour produit secondaire une assez grande quantité d'acide acétique qui a beaucoup de va-

paraît qu'il y a de l'avantage à employer ce

procédé. Malheureusement les fabricans font un mystère de la proportion du produit qu'ils obtiennent ; j'ai pu seulement me procurer à Choisy un échantillon de ce charbon, pris au moment du défournement et que l'on a introduit aussitôt dans une bouteille parfaitement fermée ensuite. Ce charbon a la poussière noire ; il brûle en produisant pendant un certain temps une flamme assez longue et sans fumée. Il donne à l'analyse :

Charbon..........	0,766
Cendres..........	0,064
Matières volatiles...	0,170
	1,000

Il contient beaucoup de cendres, parce qu'il est fait uniquement avec des menues branches. D'après la quantité de plomb qu'il produit avec la litharge (29,3), son équivalent en carbone est 0,86, celui des 0,17 de matières volatiles 0,094, et celui de 1,000 de ces mêmes matières 0,553.

On a vu plus haut que le charbon préparé en grand par la méthode de cuisson en meules contient encore 0,07 à 0,08 de matières combustibles volatiles, qui équivalent 0,045 à 0,050 de carbone, et que le charbon lui-même en représente 0,96. La proportion de charbon que donne le bois par cette méthode varie selon son état de dessiccation et selon la manière dont se pratique le procédé : tout tend à prouver qu'elle est d'autant plus grande que l'opération est plus lente, et que c'est à cause de cela qu'en général le produit est plus avantageux pour les grandes meules que pour les petites ; mais de plus, le pro-

duit dépend de beaucoup de circonstances accidentelles et principalement de l'habileté et de la vigilance de l'ouvrier. Quoi qu'il en soit, on peut admettre que, terme moyen, il est de 0,25 en poids. Dès lors on trouve que dans ce mode de carbonisation, la perte en matières combustibles équivaut à 0,14 de carbone, c'est-à-dire à un peu plus du tiers de celles qui sont contenues dans le bois. Dans la calcination rapide, telle qu'on l'exécute en petit dans les laboratoires, comme le bois ne donne que 0,13 de charbon, la perte en matières combustibles est de près des deux tiers. Au contraire quand la carbonisation se fait en grand en opérant sur des fauldes d'un volume considérable et que le travail est conduit lentement et avec attention, on obtient jusqu'à 0,27 de charbon et même plus. Dans les usines de MM. de Diétrich, par exemple, où les fauldes ont de 50 à 100 mètres cubes et sont en feu pendant 15 à 20 jours, le bois en donne jusqu'à 0,29. Il est aisé de voir qu'alors la perte en matières combustibles est réduite à un quart.

M. l'ingénieur des mines, Juncker, ayant eu la complaisance de faire à ma demande, auprès des usines de Poulaouen qu'il dirige, des expériences sur la carbonisation de diverses essences de bois, dans lesquelles tout a été mesuré et pesé avec un soin minutieux, je crois utile de faire connaître ici les résultats qu'il a obtenus. Tous les bois soumis à l'expérience étaient âgés de 32 ans. Les meules avaient toutes le même volume; leur contenance était de 5 cordes. Les charbons ont été mesurés et pesés aussitôt le défournement et avant qu'ils aient pu absorber les vapeurs d'eau atmosphériques. Dans l'évaluation de la proportion de charbon obtenue par rapport au bois,

on a eu soin de faire déduction des fumerons. Malheureusement un obstacle imprévu a empêché de rechercher la proportion d'eau contenue dans les différens bois, comme on s'était proposé de le faire. Les cinq premières expériences ont été effectuées en août 1832 et les cinq dernières en janvier 1833, par un temps très défavorable.

NATURE DES BOIS.	POIDS DES BOIS.	PRODUITS obtenus. CHARBON. Bariques.	Poids.	Fumerons.	DURÉE DU FEU.	CHARBON pour 1,0000 DE BOIS.
	k.		k.	k.	h.	
Hêtre vert coupé en mai 1832	7830	32	1536	46	91	0,1973
Chêne vert écorcé coupé en mai 1832.	7620	33½	1749	25	96	0,2303
Chêne et hêtre secs non écorcés de 2 ans	5654	30	1356	17	66	0,2405
Chêne sec écorcé de 2 ans.	6886	36	1762	24	76	0 2568
Chêne vert avec son écorce coupé en mai 1832.	5706	28	1276	18	66	0,2243
Chêne vert écorcé coupé en mai 1832.	6540	27¾	1382	17	72	0,2119
Chêne vert non écorcé coupé en mai 1832.	5012	27½	930	60	54	0,1878
chêne ½ hêtre non écorcés coupés en janv. 1831 et mis en tas en août 1831	5019	24	1171	24	66	0,2344
Hêtre vert avec écorce, carbonisé de suite.	10549	26	1354	30	138	0,1287
Chêne vert avec écorce carbonisé de suite.	8762	21	1175	34	96	0,1346

Je résume, sous forme de tableau, tous les résultats rapportés précédemment.

	PROPORTION obtenue.	ÉQUIVALENT en carbone.	ÉQUIVALENT en carbone des matières volatiles perdues.	PROPORTION de la perte.	ÉQUIVALENT en carbone de 100 de combustible.
Bois ordinaire.		0,380			0,380
Bois séché à l'étuve	0,87	0,380	0,000	0	0,480
Charbon roux.	0,36	0,264	0,116	1/4	0,735
Charbon noir.	0,30	0,254	0,126	1/3	0,848
Charbon de Choisy.	0,28	0,240	0,140	1/3	0,860
Charbon de meules ordinaires	0,25	0,240	0,140	1/3	0,960
Charbon de grandes meules. .	0,29	0,298	0,192	1/2	0,960
Charbon fait en petit.	0,13	0,128	0,272	3/4	0,985

J'ai supposé par évaluation approximative que la méthode de Choisy donne 0,28 de charbon, et je crois ce nombre plutôt trop fort que trop faible.

Il résulte de ces faits que de tous les procédés de carbonisation, le meilleur est le plus ancien et le plus généralement usité, savoir, le procédé de la carbonisation en meules : c'est en même temps le plus simple et le moins dispendieux ; mais il a l'inconvenient d'exiger de la part de l'ouvrier l'attention la plus soutenue et une connaissance approfondie de son art. Je crois que dans l'état des choses, les recherches des métallurgistes doivent tendre à rendre l'exécution de ce procédé plus facile et moins chanceuse. Très souvent, par suite de la mauvaise qualité du sol et du défaut de soin des ouvriers, il ne donne que 0, 21 de charbon ; alors les matières volatilisées ou brûlées équivalent à 0,18 de carbone, ce qui représente une perte de près de moitié des matières combustibles.

Le tableau fait voir d'une manière évidente combien la

méthode de distillation est peu avantageuse ; car on remarque que bien qu'on obtienne 0,36 de charbon par le procédé usité dans les poudreries, ce charbon n'équivaut qu'à 0,264 de carbone ; tandis que 0,28 de charbon ordinaire, qui ne sont pourtant pas encore le produit maximum de la cuisson du bois en meule, suffisent pour développer en brûlant la même quantité de calorique. En outre, le charbon de meules a encore l'avantage de pouvoir produire une température plus élevée que le charbon de distillation, parce qu'en raison de sa nature et de sa plus grande densité il a sous un même volume un pouvoir calorifique beaucoup plus grand.

Quoique l'on doive regarder comme considérable et très avantageux le produit de la carbonisation en meules, lorsque l'on obtient 0,29 de charbon, on peut cependant se demander si ce produit est un maximum, et s'il ne serait pas possible de l'augmenter encore et de diminuer par conséquent la perte de matières combustibles. Je ne pense pas qu'il y ait lieu d'espérer d'extraire du bois plus de 0,29 de charbon, tel que le commerce l'exige aujourd'hui ; mais il est évident que si, sans rien changer au mode de carbonisation, on arrêtait la cuisson plus tôt qu'on ne le fait maintenant, on aurait une proportion plus grande de charbon ; à la vérité, ce charbon contiendrait plus de matières volatiles que le charbon ordinaire, mais il n'en développerait pas moins une quantité absolue de chaleur plus considérable. Supposons qu'on défourne au moment où le charbon s'approcherait d'être à peu près de la même nature que le charbon noir d'Angoulême, où il contiendrait par exemple :

Charbon...........	0,748
Cendres..........	0,012
Matières volatiles...	0,240
	1,000

il est aisé de voir par ce qui précède, qu'alors on en obtiendrait 0,36 au moins, qui équivaudraient à 0,31 de carbone, et qu'ainsi la perte en matières combustibles serait réduite dans ce cas à 0,07, c'est-à-dire au cinquième du total. Si l'on parvenait à obtenir du charbon semblable à celui des poudreries, on en aurait 0,45 qui équivaudraient à 0,34 de carbone, et la perte en matière combustible serait réduite à n'être plus que du huitième environ. Mais comme il est nécessaire pour vaporiser l'eau et toutes les substances qui doivent être expulsées du bois, sinon de produire une température élevée, du moins de développer une quantité de chaleur assez grande, et que cela ne peut se faire qu'en consommant une certaine quantité de matières combustibles, on doit convenir qu'il est peu probable qu'on puisse arriver à un résultat aussi avantageux, et que ce serait déjà beaucoup que d'obtenir 0,33 de charbon noir contenant 0,24 de matières volatiles. Je crois d'ailleurs qu'un charbon de cette espèce serait très propre à être employé pour la plupart des opérations métallurgiques, ainsi pour toutes celles dans lesquelles il n'y a aucun inconvénient à produire de la flamme.

Sur l'emploi des Combustibles dans les hauts fourneaux.

PAR M. P. BERTHIER.

Jusqu'à ces derniers temps, pour le service des hauts fourneaux et en général de tous les fourneaux qui reçoivent un courant d'air forcé, on n'a employé les combustibles qu'après en avoir expulsé la plus grande partie des matières volatiles qu'ils contiennent, c'est-à-dire qu'après avoir amené le bois et la tourbe à l'état de charbon et la houille à l'état de coke. On ne s'est pas rendu un compte exact de ce qui se passe dans les fourneaux élevés : et de ce que pour produire une très haute température dans les petits foyers, tels que les feux de forge, etc., il faut nécessairement ne faire usage que de combustibles carbonisés, on en avait conclu à tort qu'il devait en être de même dans les fourneaux de toute grandeur. On avait bien tenté, dans quelques lieux et à différentes époques, de substituer le bois en nature au charbon de bois dans les hauts fourneaux, mais les anciens essais n'avaient pas eu de succès, parce qu'ils n'avaient pas été dirigés d'une manière convenable, qu'on ne les avait pas variés et modifiés comme il aurait fallu le faire, et surtout parce que l'on a toujours manqué de persévérance. Mais on les a repris depuis quelques années d'une manière mieux entendue, et ils ont complétement réussi; aussi l'ancien préjugé est-il aujourd'hui tout à fait abandonné. Il est bien démontré maintenant que l'on peut brûler des houilles de presque toutes les espèces dans les hauts fourneaux, sans les avoir préalablement transfor-

mées en coke ; depuis quelques années on en fait même un usage habituel dans plusieurs contrées de l'Angleterre et ailleurs, et l'on voit par les analyses rapportées dans l'article précédent, que certaines houilles sèches qui perdent jusquà 0,45 de leur poids par la calcination, peuvent même être employées pour cet usage tout aussi bien que les houilles grasses. Il paraît au surplus que toute houille qui n'est pas extrêmement fusible, ou qui n'éprouve pas un trop grand boursoufflement par la chaleur est propre à être brûlée sans carbonisation. Le bois en nature est employé dans les fourneaux de l'Oural, qui sont situés au milieu d'immenses forêts ; on l'a récemment essayé avec un plein succès dans le fourneau de Sargans en Suisse, et l'on regarde comme certain que si l'on avait un moyen de donner à la tourbe de la densité et de la tenacité, on pourrait l'employer avec un grand avantage, même sans la carboniser.

Il est incontestable aujourd'hui que toutes les fois que le combustible peut être amené au pied du fourneau presque sans frais il y a avantage à l'employer sans carbonisation préalable, si ce n'est toujours en totalité, du moins mélangé en de certaines proportions avec du charbon ou avec du coke ; bien entendu que le bois et la tourbe doivent préalablement avoir été privés autant que possible de toute humidité par dessiccation spontanée à l'air, prolongée pendant un temps suffisant. Pour trouver la cause de cet avantage, il est nécessaire de se rendre compte de ce qui se passe dans un haut fourneau ; quoique les phénomènes soient certainement très compliqués, on peut cependant constater les effets principaux. Le minerai et le combustible sont jetés dans les fourneaux par la partie supérieure, à des intervalles de temps réglés, et disposés

ainsi par lits alternatifs dans ce que l'on appelle la *cuve*. Dans cet espace, et à mesure qu'il descend, il s'échauffe et commence à se réduire, et quand il arrive dans ce qu'on appelle le *ventre*, qui est la partie la plus large du fourneau, il a déjà acquis une température très élevée; là sa réduction s'achève, et il se transforme en un mélange de fer déjà très carburé (fonte) et de laitiers, mélange déjà si fortement échauffé que les deux matières dont il se compose y sont à l'état de mollesse ou de demi-fusion. A son passage sous le vent de la tuyère, ce mélange se trouvant exposé à une température excessivement élevée, se liquéfie complétement; et il tombe dans le *creuset*, où la fonte et le laitier se séparent peu à peu par l'effet de la différence de leurs pesanteurs spécifiques et par repos de masse.

Quant au combustible, aussitôt qu'il entre dans la cuve, il abandonne une grande quantité d'eau, puis en s'échauffant, il laisse dégager les mêmes substances gazeuses et les mêmes vapeurs combustibles que celles que l'on obtient par la carbonisation, et qui sont par conséquent de moins en moins oxigénées, et enfin à une certaine profondeur, il doit se trouver complétement carbonisé. Le lieu du fourneau où la carbonisation s'achève complétement n'a pas encore été recherché par expérience comme cela pourrait se faire: il doit d'ailleurs varier selon diverses circonstances, et surtout en raison de la nature de chaque combustible; mais quoi qu'il en soit, et nonobstant quelques faits cités à une époque déjà ancienne relativement à l'état dans lequel se sont trouvés au niveau de la tuyère des morceaux de bois introduits dans un fourneau par l'orifice supérieur, faits qui d'ailleurs ont été, je crois, mal interprétés, il ne me paraît pas possible de sup-

poser que le combustible retienne encore des matières volatiles lorsqu'il est descendu jusque dans la partie inférieure de la cuve. En effet, il se trouve exposé dans cet espace à une température beaucoup plus élevée que la chaleur du blanc naissant; qui, comme on le sait, est suffisante pour carboniser complétement un combustible quelconque, et comme il n'y arrive qu'après un séjour de 8 à 10 heures dans le fourneau, et après avoir passé par des degrés de température successivement croissans, il a dû déjà perdre dans le trajet la plus grande partie des matières volatilisables qu'il contient, si même il ne les a pas abandonnées en totalité beaucoup plus tôt. Je puis d'ailleurs prouver par des faits positifs, que le charbon qui se trouve au niveau de la tuyère, ne retient pas la plus petite trace de ces matières.

M. Robin, directeur des usines de MM. Diétrich, dans le Bas-Rhin, et M. Bineau, ingénieur des mines, ont bien voulu, à ma demande, extraire des morceaux de charbon de bois par l'ouverture d'écoulement des laitiers, l'un du fourneau de Niederbrunn, et l'autre du fourneau de Pissoz (département des Landes). Ils ont introduit ces morceaux de charbon encore rouges dans des bouteilles bien sèches qui ont été immédiatement goudronnées, et ils me les ont fait parvenir au laboratoire de l'Ecole des Mines. M. de Senarmont, ingénieur des mines, alors adjoint à la direction des usines de Decazeville, a eu aussi la complaisance de retirer d'un des fourneaux alimentés à la houille des morceaux du coke qui se trouve dans le creuset. Or, j'ai trouvé que ces trois échantillons, soumis à une chaleur de 50 à 60° pyrométriques au moins, pendant une demi-heure, dans un creuset de platine, n'ont éprouvé qu'une perte de poids de 0,005 au plus,

ce que l'on doit attribuer à un commencement de combustion. Le coke contenait toute la pyrite que renfermait la houille dont il provenait, mais amenée par la chaleur à l'état de protosulfure. Le charbon de Niederbrunn provenait de bois de hêtre et celui de Pissoz de bois de pin écorcé sur pied pour en extraire de la résine. Le premier de ces charbons a donné 0,015 de cendre et le second 0,02. J'ai analysé ces cendres, et j'ai trouvé dans l'une comme dans l'autre les mêmes élémens que dans les cendres ordinaires, savoir, beaucoup de chaux, un peu de silice et une proportion considérable de carbonate de potasse. L'existence de l'alcali dans ces cendres est un fait remarquable et qui a attiré mon attention, mais les expériences que j'ai faites ne laissent aucun doute à cet égard. Il est bien singulier que la potasse, exposée pendant plusieurs heures à une chaleur excessivement forte, au contact intime d'un grand excès de charbon, ne soit pas amenée à l'état métallique, ou du moins qu'elle ne se volatilise pas sans se réduire : je ne sais à quelle cause attribuer ce phénomène. Le charbon de Niederbrunn, essayé avec la litharge, a donné 33,1 de plomb et celui de Pissoz 32,80, quantités qui sont à très peu près égales à celle que produirait du charbon pur, abstraction faite des cendres. De là on pouvait déjà conclure qu'il n'est pas vrai que le charbon retiré des hauts fourneaux renferme de l'azote, ainsi qu'on l'a annoncé en Allemagne : néanmoins j'ai cru devoir m'assurer de l'inexactitude de cette assertion, qui avait de quoi surprendre, en procédant d'une autre manière : en conséquence, j'ai chauffé à la chaleur rouge dans des creusets de fer 5 gr. de ces charbons réduits en poudre avec 5 gr. de potasse et une certaine quantité de limaille de fer; j'ai délayé dans l'eau la matière refroidie,

'ai saturé la liqueur d'acide acétique et j'y ai ajouté une lissolution de chloride de fer; mais il ne s'est fait aucun précipité ; il ne s'était donc pas formé de cyanure, comme cela aurait eu lieu si les charbons eussent contenu de l'azote.

On sait que les charbons ordinaires absorbent très rapidement l'eau hygrométrique de l'air, qu'ils en prennent 0,07, terme moyen, et d'autant moins qu'ils renferment plus de matières volatiles, à tel point que pour le charbon roux d'Angoulême, l'absorption n'est que de 0,04, tandis que pour les charbons quelconques, calcinés à la chaleur blanche, elle s'élève jusqu'à 0,12 ou 0,13. Mais il en est tout autrement pour les charbons qui ont subi la haute température qui se développe dans les hauts fourneaux. J'ai trouvé que 50 g. de charbon de Niederbrunn, en morceaux, après 15 jours d'exposition à l'air en hiver, dans une chambre non chauffée, n'ont augmenté que de 0^{gr},2, moins de $\frac{1}{200}$, et qu'après trois mois ils ne perdaient que 0,015 de leur poids par la calcination : ils ne sont donc pas du tout hygrométriques. Ils brûlent d'ailleurs facilement et sans flamme, comme du charbon ordinaire calciné.

L'air qui est lancé dans un fourneau par les machines soufflantes, arrivant en grand excès par la tuyère, et n'ayant d'abord à traverser que du charbon pur, il est évident qu'il ne doit se produire que de l'acide carbonique dans la partie inférieure *des étalages*. Plus haut, et lorsque l'oxigène de l'air commence à s'épuiser, l'acide carbonique, qui dès lors est en grande proportion dans les gaz, doit réagir sur le charbon fort échauffé, en dissoudre une partie et donner naissance à de l'oxide de carbone. Dans la cuve les phénomènes sont plus compliqués : au

ventre, vers sa jonction avec les étalages, il est vraisemblable que le combustible se trouve dans un état de calcination encore incomplète, mais cette calcination est nécessairement très avancée; il doit donc se former des gaz et des vapeurs très riches en carbone et en hydrogène, et par conséquent éminemment propres à opérer et à achever la réduction complète de l'oxide de fer contenu dans les minerais. Dans la partie moyenne de la cuve, des phénomènes semblables ont lieu, mais les gaz et vapeurs combustibles, l'oxide de carbone et le charbon lui-même devant être brûlés en assez forte proportion par l'oxigène de l'oxide de fer, il en résulte qu'il doit se produire de la vapeur d'eau et se régénérer de l'acide carbonique. Enfin, dans la partie supérieure où les matières sont jetées froides, le vent, dont la température est déjà fort diminuée, n'a pour effet que d'échauffer ces matières, en se refroidissant encore lui-même, et d'en dégager beaucoup d'eau ainsi que des gaz et des vapeurs qui doivent être très peu riches en carbone.

Dans un fourneau qui ne serait alimenté que par du charbon ou du coke calcinés, la réduction du minerai ne pourrait avoir lieu qu'aux dépens du carbone, et elle s'effectuerait pour la plus grande partie par voie de commutation, ce qui, comme on le sait, n'exige pas une température élevée, lors même que l'oxide de fer est engagé dans une combinaison avec de la silice. Dans ce cas, pour obtenir une partie de fer, la réduction seule de l'oxide doit, dans l'hypothèse la plus favorable, consommer au moins 0,20 de charbon. Mais, dans le travail ordinaire, les vapeurs que le combustible laisse dégager à la chaleur blanche, doivent puissamment contribuer à la réduction. Enfin quand on emploie la

houille ou le bois en nature, ce sont probablement les gaz et les vapeurs combustibles seules qui opèrent la réduction du minerai. Ces gaz et ces vapeurs étant d'ailleurs très faciles à embraser, doivent brûler de préférence au charbon. Leur présence doit donc diminuer considérablement la consommation de celui-ci, et l'on voit d'après cela l'avantage qu'il doit y avoir à employer la houille et le bois en nature. Quant au bois cependant, il convient de remarquer que, comme il contient une proportion d'eau très considérable, il se fait en pure perte pendant la combustion une consommation assez grande de calorique pour vaporiser cette eau. On doit croire, d'après cela, que les hauts fourneaux marcheraient mieux avec du charbon roux qu'avec du bois, et comme, dans la supposition où l'on pourrait préparer cette sorte de charbon par la méthode de carbonisation en meules, la dépense de main-d'œuvre serait largement compensée par l'économie que l'on ferait sur les frais de transport, il me paraît que sous tous les rapports, il y a lieu de penser que l'on trouverait un grand avantage dans l'emploi d'un charbon de cette espèce.

Les gaz encore très échauffés qui sortent des hauts fourneaux par l'orifice supérieur, contiennent une très grande proportion d'azote, de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau; mais en outre ils renferment des gaz combustibles en assez grande quantité, savoir, de l'hydrogène, de l'hydrogène carboné et surtout de l'oxide de carbone. Si l'on fait passer ces gaz dans un espace circonscrit, par exemple, dans un four à réverbère, et si, quand cet espace est suffisamment échauffé, on les mélange avec une proportion d'air athmosphérique convenable, ils brûlent, et leur combustion donne lieu à un

développement de chaleur considérable ; aussi l'expérience a-t-elle démontré que l'on peut en tirer un très grand parti. M. Aubertot, habile maître de forge français, est le premier qui en ait fait l'essai il y a 25 ans : il a eu des imitateurs, mais cependant on est encore loin d'avoir apprécié toute l'importance de son invention. J'ai publié à ce sujet (*Journal des Mines*, tome 35, page 374, année 1814) un mémoire détaillé dans lequel j'ai cherché à en faire sentir le mérite. Comme les gaz qui s'échappent des hauts fourneaux renferment d'autant plus de substances inflammables que le combustible dont on fait usage renferme lui-même une plus forte proportion de matières volatiles, c'est surtout quand on emploie ces derniers combustibles qu'il est essentiel de ne point laisser échapper dans l'atmosphère les gaz qui se dégagent, et ce n'est qu'à la condition qu'on brûlera ces gaz, que l'on tirera réellement un parti très avantageux de la houille crue et du bois dans les hauts fourneaux. Relativement au bois, il faut pourtant faire remarquer que la première impression de la chaleur qu'il éprouve en entrant dans le fourneau a pour effet d'en dégager une quantité d'eau considérable ; et que par suite, chaque fois que l'on fait une charge, non seulement les gaz doivent se refroidir beaucoup par la production de cette vapeur, mais que la présence d'une telle masse d'eau, doit rendre ces gaz très difficiles à brûler. Cette considération porte encore à faire penser qu'au lieu d'employer le bois en nature, il serait préférable de le transformer préalablement en charbon roux.

Quelques personnes ont eu l'idée de supprimer la cuve des hauts fourneaux, en employant la flamme perdue dans des fours à reverbère, espérant ainsi simplifier les con-

structions et rendre les manœuvres plus faciles. On carboniserait les combustibles, on calcinerait et on réduirait même les minerais dans les fours à reverbère, et on les pousserait ensuite à des intervalles réglés dans le haut fourneau. Mais je crois qu'une telle disposition serait loin d'être avantageuse, car ce serait tout simplement substituer une cuve horizontale à une cuve verticale, et loin de rendre par là les manœuvres plus faciles, on les ferait devenir très pénibles, puisqu'il faudrait à chaque instant pousser la charge dans le four à reverbère jusqu'à ce qu'elle soit tombée dans le haut fourneau; or tout cela s'exécute de soi-même dans les cuves verticales telles qu'elles sont construites actuellement. De plus, on ne pourrait pas laisser entrer d'air dans le four à reverbère, puisqu'on se proposerait d'y réduire le minerai et d'y carboniser le combustible; or, j'ai déjà dit plus haut que ce n'est pas par leur chaleur propre que les gaz perdus produisent des effets utiles, mais bien par celle qu'ils sont susceptibles de développer en se brûlant.

La cuve, dans les hauts fourneaux me semble d'ailleurs avoir bien peu d'inconvéniens et offrir de grands avantages. Tout le monde sait qu'il est indispensable qu'avant d'arriver dans le creuset où il doit se fondre, le minerai reste en contact avec les matières combustibles pendant un temps suffisant pour que l'oxide de fer puisse se réduire complétement, sans quoi les laitiers retiendraient une proportion considérable de cet oxide, et l'on éprouverait une perte proportionnelle sur le métal. Or, comme la réduction s'effectue ordinairement, du moins pour la plus grande partie, par voie de cémentation, elle exige un temps assez long et qui, terme moyen, n'est pas

de moins de douze heures. Il faut donc que le minerai emploie à peu près ce temps-là à parcourir l'espace compris entre la partie supérieure du fourneau et le niveau de la tuyère. On remplit cette condition en donnant des dimensions convenables à la cuve, dimensions qui doivent être d'autant plus grandes que le travail marche plus rapidement, c'est-à-dire que l'on obtient plus de fonte dans l'unité de temps, et que les soufflets fournissent plus de vent. On peut d'ailleurs réduire la hauteur de la cuve en augmentant son diamètre, la durée du séjour du minerai dans le fourneau étant la seule chose essentielle.

En proposant de supprimer la cuve des hauts fourneaux, on a sans doute pensé que ce serait un moyen de diminuer la consommation du combustible, parce qu'apparemment on a supposé qu'il s'en brûle d'autant plus que les fourneaux ont plus de capacité; mais cette supposition est une erreur. C'est dans la partie inférieure des étalages et principalement à la proximité de la tuyère, que la combustion du charbon s'effectue; l'air, lorsqu'il arrive dans la cuve, est à peu près complétement dépouillé d'oxigène, en sorte qu'en parcourant cet espace, il ne produit pas d'autre effet que d'échauffer les matières qu'il traverse, en se dépouillant lui-même du calorique dont il s'est chargé dans les parties inférieures. Il y a néanmoins consommation de combustible, mais cette consommation est inévitable et elle aurait lieu dans tous les systèmes; elle provient 1° de l'action de la chaleur, qui dégage du combustible employé les matières volatiles de toute nature qu'il contient; 2° de l'action de l'oxide de fer sur l'hydrogène et le carbone qu'il brûle en se réduisant; 3° et enfin de l'action dissolvante exercée sur le charbon fortement échauffé par l'acide carbonique, qui près de la tuyère

a remplacé l'oxigène de l'air, action qui donne naissance à une proportion assez considérable, à ce qu'il paraît, d'oxide de carbone. Quelque disposition que l'on adopte pour un haut fourneau, si l'on veut tirer tout le parti possible du combustible, il faut donc, comme je l'ai déjà dit, brûler, et employer d'une manière utile toutes les vapeurs combustibles qui en sortent par l'orifice supérieur.

Indépendamment de divers usages étrangers à la métallurgie du fer, on peut employer ces vapeurs à la calcination ou au grillage des minerais, et à échauffer l'air qui sort des machines, avant de le lancer dans le fourneau par les tuyères. Pour la calcination, il ne serait ni commode ni économique de se servir d'un four à reverbère, à cause des frais de main-d'œuvre qu'exigerait le service d'un pareil fourneau : il vaut beaucoup mieux faire usage d'un four prismatique ordinaire, d'un four à chaux, par exemple, dans lequel on fait entrer les gaz simultanément avec un courant d'air d'un volume convenable. C'est ce que l'on pratique depuis plusieurs années avec succès dans plusieurs usines, entr'autres à Bendorf près Coblentz, où l'on traite du fer spathique. Si l'on voulait faire éprouver en même temps au minerai un commencement de réduction, en le mélangeant avec du fraisil de charbon, de la tourbe, de la sciure de bois, etc., il faudrait avoit soin de ne laisser entrer dans le fourneau de calcination que la quantité d'air strictement nécessaire pour brûler les vapeurs combustibles. Le grillage exigeant le contact de l'air, ne peut au contraire être effectué que dans des fours à reverbère; mais on soumet rarement les minerais de fer à cette opération, parce que les frais de main-d'œuvre en élèveraient trop le prix.

La chaleur que peuvent produire les gaz qui sortent

des hauts fourneaux, est beaucoup plus que suffisante, du moins lorsqu'on brûle des combustibles végétaux, pour échauffer l'air qui doit entrer par les tuyères au point convenable, c'est-à-dire à 200 ou 300°, comme on l'emploie généralement depuis quelques années. La disposition adoptée dans l'usine de Sargans (canton de S. Gall), prouve qu'avant de faire entrer ces gaz dans l'appareil où l'air qui vient des machines soufflantes doit s'échauffer, on peut l'employer pour des grillages dans des fours à reverbère, ou pour toute autre opération analogue, et j'ai vu dans plusieurs usines de l'Allemagne, que quand on faisait arriver ce gaz immédiatement et sans précautions sur les tuyaux à air, qui sont en fonte, il arrivait souvent que ces tuyaux se ramollissaient au point de se déformer et même d'entrer çà et là en pleine fusion.

La substitution de l'air chaud à l'air froid dans les hauts fourneaux et dans les forges, a singulièrement amélioré la métallurgie du fer. Il est résulté de cette innovation une diminution considérable dans la consommation du combustible, diminution qui s'est élevée dans quelques localités jusqu'à la moitié; et en même temps la production journalière a pu être presque doublée. On a imaginé plusieurs théories pour se rendre compte de ces beaux résultats, et l'on s'est d'abord arrêté à l'idée qu'ils étaient dus au calorique introduit dans le creuset par l'air préalablement échauffé; mais il ne faut que peu de réflexion pour voir que cette explication n'a aucune solidité. Il est incontestable à la vérité que la chaleur apportée par l'air échauffé, élève sensiblement la température dans le creuset; mais si c'était là le seul effet qu'il produisit, on ne voit pas pourquoi il y aurait économie de combustible, et l'on serait porté bien plutôt à penser

que la dépense deviendrait plus considérable : car pour échauffer l'air à l'extérieur, il faut employer des appareils volumineux dans lesquels il doit se faire une déperdition de chaleur assez considérable, laquelle ne peut être produite qu'aux dépens d'une certaine quantité de combustible consommée en pure perte ; or n'est-il pas évident que l'on parviendrait plus économiquement à élever la température dans le creuset, soit en diminuant un peu la charge en minerai, soit en augmentant la vitesse ou la tension du vent, puisque dans l'un et l'autre cas, toute la chaleur dégagée se porterait sur les matières à fondre, sans qu'il s'en perde à l'extérieur.

J'ai proposé une autre explication des phénomènes produits par l'air chaud, qui me paraît avoir obtenu maintenant l'assentiment général. Selon ma manière de voir, ces phénomènes sont dus uniquement à ce que l'air, acquérant par son échauffement une grande augmentation d'énergie chimique, ainsi que cela se remarque pour tous les gaz, se dépouille, dès le premier moment, d'une plus forte proportion d'oxigène, et brûle par conséquent plus de charbon pour un même poids quand il a été échauffé que quand il est froid. La température qui, dans un espace rempli de combustible, est proportionnelle à la quantité brûlée dans l'unité de temps, doit donc être, selon mon hypothèse, beaucoup plus élevée dans le premier cas que dans le second. Si, comme tout porte à le croire, l'air chaud abandonne la presque totalité de son oxigène à une hauteur peu considérable au dessus de la tuyère, la combustion se trouve alors à peu près concentrée dans le creuset, et les parties supérieures ne sont échauffées que par le calorique dont se

à des températures différentes, selon la nature de chacun d'eux. Ainsi 150° à 200° suffisent pour les fourneaux chauffés au charbon de bois, et il paraît qu'il faut 300°, et même plus, pour les fourneaux qui sont alimentés par de la houille. Il est vraisemblable que l'anthracite exigerait encore une température plus élevée, mais en même temps tout porte à croire que l'on pourrait employer ce combustible avec avantage, pourvu toutefois qu'il n'eût pas le défaut de se réduire en poudre par décrépitation, si pour le brûler on échauffait l'air à un degré de température suffisant. Une autre conséquence évidente de ce qui précède, c'est que l'introduction de la nouvelle méthode de traitement des minerais de fer a dû apporter plus d'amélioration dans le travail à la houille que dans le travail au charbon de bois.

Enfin, l'action de l'air chaud sur les combustibles donne l'explication de ce fait singulier et bien connu; savoir : que dans le travail à l'air froid, pour obtenir une même quantité de fonte on consomme près de deux fois autant de coke que de charbon de bois, quoique ces deux combustibles aient presque le même pouvoir calorifique : cela vient de ce qu'à raison de sa difficile combustibilité le coke prend immédiatement à l'air froid beaucoup moins d'oxigène que le charbon de bois et qu'ainsi, pour en brûler autour de la tuyère, dans l'unité de temps, une quantité suffisante pour que la température atteigne le degré nécessaire, on est obligé de faire affluer dans le creuset un volume d'air très considérable; or cet air étant encore riche en oxigène lorsqu'il arrive dans les étalages y occasione sans utilité une consommation de combustible qui paraît être très grande. Un des effets de cette combustion est nécessairement d'échauffer très fortement les

parties moyennes et supérieures du fourneau; c'est ce que l'on remarque effectivement : et de là vient sans doute que la fonte faite au coke se carbure davantage que la fonte préparée avec le charbon de bois. Quand le travail à l'air chaud aura atteint toute sa perfection, le coke et le charbon se suppléeront à peu près poids pour poids dans la fusion des minerais de fer.

On n'emploie pas l'air chaud en Russie; mais depuis quelques années on a adopté l'usage de comprimer l'air froid qu'on lance dans les fourneaux, sous une pression plus ou moins forte et que l'on porte à ce qu'il paraît jusqu'à 2 pouces de mercure; c'est d'après ce principe que sont dirigées toutes les usines de l'Oural, dans lesquelles on consomme du bois ou du charbon de bois, et l'on assure que ce procédé a eu pour résultat de diminuer beaucoup la consommation du combustible. Comme les combinaisons des gaz sont en général facilitées par la compression, il se peut que l'air soumis à l'action d'une force équivalente au poids d'une colonne de mercure de 2 pouces de hauteur cède plus d'oxigène au charbon que lorsqu'il n'est pressé que par le poids de l'atmosphère; cela serait susceptible d'être vérifié par l'expérience; mais il n'est nullement probable cependant que l'air ainsi comprimé produise une combustion aussi rapide que l'air échauffé, c'est-à-dire qu'il se dépouille dès les premiers momens d'une aussi forte proportion d'oxigène. Pour que l'air s'introduise dans le fourneau à l'état de compression, ou animé d'une grande vitesse, il faut que l'orifice par lequel on l'y fait entrer ait un diamètre convenablement calculé et petit; dès lors le jet d'air est fort étroit; mais, à raison de la grande force d'impulsion qu'il a reçue, il doit pénétrer sur une assez grande lon-

gueur dans le creuset. Le lieu de la combustion, resserré en largeur, est donc plus alongé que quand on emploie de l'air non comprimé ; il doit par conséquent s'y développer une très forte chaleur, et il se peut qu'il se brûle alors plus de charbon dans le creuset que quand l'air entre dans le fourneau par la simple pression atmosphérique, ce qui est le point important. Mais, quoi qu'il en soit, la chaleur doit décroître assez rapidement autour de la tuyère dans le sens perpendiculaire à la direction du vent, et il est probable que, si les dimensions du creuset n'étaient pas convenablement réduites, il se ferait des *attachemens* sur les parois. Dans le sens vertical, la chaleur va en diminuant graduellement ; mais elle doit être très forte jusqu'à une assez grande hauteur, parce que l'air ne se dépouille de tout son oxigène qu'après avoir traversé une épaisseur de combustible qui vraisemblablement n'est pas de beaucoup inférieure à celle qui est nécessaire pour épuiser l'oxigène de l'air froid non comprimé. Avec l'air chaud les effets sont différens et doivent, ce semble, produire des résultats plus avantageux. En effet, l'air porté à une haute température, se trouvant avoir acquis un grand accroissement d'élasticité, on ne pourrait le faire pénétrer dans le fourneau avec la densité de l'air atmosphérique qu'en faisant une dépense de force motrice considérable ; on préfère donc généralement le laisser se dilater jusqu'à un certain point et élargir assez les buses et la tuyère pour que, sans augmenter la force motrice, les machines en lancent le même poids, dans l'unité de même temps, que dans le travail à l'air froid. Il résulte de cette disposition que le lieu de la combustion est étendu dans le sens des dimensions horizontales, et qu'il s'étend peu au contraire en hauteur, et que par

suite toute la chaleur se trouve concentrée dans le creuset, ce qui doit permettre de lui donner une grande largeur. Or, ce sont là précisément les conditions qu'on doit chercher à remplir pour atteindre le plus haut degré d'économie, pour réduire la totalité de l'oxide de fer contenu dans le minerai, et pour obteuir que la fonte et le laitier, étant amenés au plus grand état de liquidité possible, puissent se séparer mutuellement d'une manière complète.

Si on lançait dans un fourneau, par des buses rétrécies, de l'air qui fût en même temps échauffé et fortement comprimé, le lieu de la combustion serait fort circonscrit même en hauteur, et il s'y développerait une chaleur excessive ; mais on ne voit pas qu'il pût en résulter aucun avantage, car dès que la température dépasse le terme suffisant il y a nécessairement consommation inutile du combustible : et en outre ici il y aurait une augmentation de dépense sur la force motrice, dont on ne serait pas indemnisé.

Pour échauffer l'air que l'on destine à alimenter les hauts fourneaux, on fait usage d'appareils diversement disposés, mais qui consistent en général en une série de tuyaux de fonte, aboutissant d'une part aux machines soufflantes et se terminant à l'autre extrémité par des buses qui chassent le vent dans les tuyères. Ces tuyaux sont chauffés extérieurement soit par les gaz qui sortent du fourneau, soit au moyen d'un foyer particulier. M. Cabrol, ex-directeur des usines de Decazeville, vient de proposer un nouveau mode d'échauffer l'air, qui, suivant lui, a en outre pour effet *de lancer dans les fourneaux par les tuyères des* GAZ CARBONÉS *ou* RÉDUCTEURS à une haute *température*. (Notice sur une Nouvelle in-

vention relative à la fabrication de la fonte; par M. Cabrol. 1835, brochure.) Il a appliqué son nouveau procédé à un des fourneaux de l'établissement d'Alais, depuis le 22 janvier dernier jusqu'au 1er mars, et les résultats ont été tellement avantageux que le produit journalier a doublé et que la consommation de combustible a été réduite de près de moitié. Il n'y a pas de doute à l'égard de la réalité de ce succès, mais il importe d'examiner s'il est dû à *l'action puissante des gaz réducteurs fournis par l'appareil*, comme le prétend M. Cabrol, ou bien si l'échauffement de l'air en est l'unique cause.

Voici les faits. Dans les circonstances les plus avantageuses, le fourneau a produit 10,800 k. de fonte par 24 heures et consommé 15,000 k. de coke préparé avec la houille de Rochebelle. Dans le même laps de temps, la machine soufflante a lancé 101,800 mètres cubes d'air, ramenés à zéro, pesant environ 130,000 k. et l'appareil d'échauffement a brûlé 2400 k. de houille de Rochebelle, de la qualité la plus inférieure. L'appareil, qu'il n'est pas permis de décrire avec détails, parce que l'auteur s'en est assuré la propriété par un brevet d'invention, consiste essentiellement en un long four à reverbère, dont la grille constamment chargée de combustible, est traversée par l'air qui sort du régulateur. Dans le fondage d'essai *les gaz étaient constamment à une température supérieure à celle du zinc fondant, et en activant le feu des foyers on élevait promptement les buses à la chaleur rouge.*

J'ai analysé la houille de Rochebelle; elle contient:

Charbon............	0,681
Cendres............	0,104
Matières volatiles.....	0,215
	1,000

Elle donne 27,6 de plomb avec la litharge, et comme elle contient une certaine proportion de pyrites dont on n'a pas tenu compte, les 0,205 de matières volatiles qu'elle laisse dégager par la calcination équivalent tout au plus à 0,135 de carbone. Ces données suffisent pour apprécier tous les effets de l'appareil.

2400 k. de houille de Rochebelle ne peuvent pas produire plus de 500 k. de gaz combustibles ou réducteurs; ces 500k. se mêlant, avant d'entrer dans le fourneau, avec 130,000 k. d'air atmosphérique, celui-ci se trouverait donc en contenir tout au plus les 0,004 de son poids: on a à peu près la même proportion en volume. Cette proportion est bien insignifiante, et il paraît impossible de lui attribuer non seulement les grands résultats qui ont été obtenus, mais même une influence quelconque sur ces résultats. En outre, pour que l'air après avoir traversé le foyer contienne 0,004 de gaz réducteurs, il faudrait supposer que la houille se comporte sur la grille comme dans un vase clos et qu'elle se décompose sans combustion, ce qu'il n'est pas possible d'admettre, surtout dans la condition de l'appareil, qui exige une affluence d'air surabondante. Mais quand même on admettrait cette supposition, il est évident que ces gaz seraient complétement détruits avant que le vent pénétrât dans le fourneau, car il n'est pas possible de croire qu'ils pussent subsister

pendant un seul instant au milieu d'une aussi grande masse d'air échauffé à un degré suffisant pour mettre le zinc en fusion. L'appareil de M. Cabrol ne produit donc pas de *gaz réducteurs*, et il n'a par conséquent d'autre effet que d'échauffer l'air, comme les anciens appareils à tuyaux ; et tous les résultats obtenus dans le fourneau d'Alais n'ont point d'autre cause que cet échauffement.

Il est possible néanmoins que le procédé que M. Cabrol emploie pour échauffer l'air soit préférable à celui qui avait été adopté par les premiers inventeurs, à raison de l'économie du combustible. Les propriétaires d'usines pourront en juger d'après les données précédentes, desquelles il résulte qu'à Alais on a consommé 1 k. de houille pour porter à la température du zinc fondant 54 k. d'air atmosphérique ou environ 42 $\frac{1}{3}$ mètres cubes. Dans l'appareil à tuyaux, l'interposition de l'enveloppe de fonte et l'imparfaite conductibilité des gaz font obstacle à l'échauffement, et cette circonstance doit augmenter la consommation du combustible ; mais aussi l'air que reçoit le fourneau est parfaitement pur. Dans l'appareil de M. Cabrol, toutes les particules de l'air s'échauffent immédiatement en passant successivement au contact de la houille embrasée, ce qui empêche toute déperdition de chaleur, et les gaz qui brûlent dans l'espace que parcourt le vent doivent d'ailleurs faciliter beaucoup son échauffement. Mais, par compensation, l'air qui sort de cet appareil est extrêmement vicié par un mélange de gaz acide carbonique et de vapeurs d'eau. En effet, d'après l'expérience faite avec la litharge sur la houille de Rochebelle, on trouve que cette houille exige à peu près deux fois son poids d'oxigène ou 8 $\frac{1}{2}$ son poids d'air pour sa combustion complète ;

les 2400 k. qu'on en brûle sur la grille doivent donc prendre 4800 k. d'oxigène, ce qui équivaut à plus du sixième de la quantité qui est contenue dans l'air échauffé. Il résulte de là encore que cet air se trouve mêlé de plus d'un vingtième de son poids d'acide carbonique et de vapeurs d'eau au moment où il pénètre dans le fourneau.

M. Cabrol fait remarquer lui-même, dans sa brochure, cette absorption d'oxigène par la houille, et il paraît regarder cette circonstance comme un effet avantageux de son procédé. On ne saurait deviner sur quels motifs il fonde son opinion ; mais je suis bien éloigné de l'adopter. Je pense au contraire que, comme il faut chercher par toutes voies à développer dans le creuset la plus haute température possible, de la manière la plus économique, la découverte d'un moyen de se procurer de l'oxigène moins mélangé de corps inertes qu'il ne l'est dans l'air atmosphérique mènerait à de grands perfectionnemens. Un jour probablement on tirera un parti avantageux de la vapeur d'eau, composé si riche en oxigène, et qui contient en outre un excellent combustible. Il y aurait dès à présent un grand intérêt à rechercher quel serait l'effet dans un haut fourneau d'un mélange de cette vapeur, échauffée à 200 ou 300°, avec de l'air atmosphérique, en proportions variées. On sait que l'eau en vapeur est décomposée par le charbon incandescent et qu'il résulte de cette décomposition un mélange de gaz hydrogène pur, d'oxide de carbone et d'acide carbonique ; d'un autre côté, l'hydrogène décompose l'acide carbonique ; ce gaz ainsi que l'oxide de carbone est très combustible ; les phénomènes seraient donc très complexes et c'est à cause de cela qu'il ne paraît pas possible de rien prévoir

avant de connaître le résultat de quelques expériences fondamentales.

On peut maintenant se demander quel avantage M. Cabrol aurait espéré obtenir des gaz réducteurs, s'il s'en fût réellement formé dans son appareil? Ces gaz, du moins ceux qui résultent de la calcination du bois ou de la houille, absorbant beaucoup moins d'oxigène, à poids égaux, que le charbon et le coke, n'équivalent pas à ces combustibles et ne développeraient pas une température aussi élevée dans le creuset. Ils contribuent, il est vrai, efficacement à la réduction de l'oxide de fer dans les régions supérieures du fourneau; mais on sait que, dans le procédé ordinaire, ils surabondent dans ces régions, il serait donc tout-à-fait superflu d'en introduire par la partie inférieure.

Dans l'essai fait à Alais avec l'air chaud, on a brûlé 15,000 k. de coke et 2400 k. de houille avec 130,000 k. d'air atmosphérique, contenant 30,000 k. d'oxigène. Or, comme 1 partie de carbone prend 2,62 parties d'oxigène, contenues dans 11,425 d'air, que l'on peut supposer 0,10 de cendres dans le coke, et que la houille de Rochebelle exige pour se brûler 2 parties d'oxigène contenues dans 8,6 d'air, on trouve qu'il faudrait pour la combustion complète des 15,000 k. de coke et des 2400 k. de houille, environ 40,200 k. d'oxigène ou 170,000 k. d'air atmosphérique. Il manque donc plus de 10,000 k. d'oxigène. A la vérité le minerai a dû en abandonner en outre 4000 k. en se réduisant, puisque l'on a obtenu 10,000 k. de fonte, mais néanmoins on trouve encore un déficit de 6000 k. au moins; aussi les gaz qui sortent du fourneau sont-ils combustibles et susceptibles de s'enflammer quand on les mêle avec un courant d'air suffisamment échauffé.

Dans le travail à l'air froid, avec la même quantité de coke et la même quantité d'air, on n'obtenait que 5000 k. de fonte en 24 heures. La consommation d'oxigène pour la combustion du coke aurait donc dû être de 35,400 k., tandis que l'air et l'oxide de fer n'en ont pu fournir que 32,000 k.; il y avait donc déficit de 3400 k. Mais, en outre, tout porte à croire que l'air ne se dépouille pas de la totalité de son oxigène en traversant les fourneaux, et qu'il en retient une proportion plus considérable quand on l'emploie à la température ordinaire que quand on l'échauffe préalablement.

L'accroissement de pouvoir oxidant que l'air acquiert lorsqu'on l'échauffe, même à une température assez peu élevée, porte à croire que l'on pourra employer l'air chaud avec avantage pour d'autres opérations métallurgiques que pour la fusion des minerais; par exemple, pour les grillages, l'affinage des plombs argentifères, etc. Il est probable qu'il serait surtout très efficace dans le traitement des sulfures et des arsénio-sulfures argentifères par le procédé de la coupellation directe. Cela mériterait d'être essayé.

Sur les Produits de l'Oxidation de l'Alcool;

PAR J. LIEBIG.

Il résultait de mes recherches sur l'éther oxigéné de Dœbereiner, que le liquide obtenu par la distillation de l'alcool avec du manganèse et de l'acide sulfurique, renferme

un corps volatil, remarquable par son odeur suffocante et par un produit brun résineux qu'il fournit lorsqu'on le traite par la potasse. J'avais tout lieu de croire que la même substance serait produite par l'action de l'acide nitrique et du chlore sur l'alcool; mais ce n'est que depuis peu, qu'éclairé par une observation de M. Dœbereiner, je suis parvenu à l'isoler. Je le décrirai dans ce mémoire sous le nom *d'aldehyde;* ce nom est formé de *alcool dehydrogenatus.*

Aldehyde.

On le retire de sa combinaison avec l'ammoniaque en distillant celle-là avec des acides faibles. La préparation de ce composé ammoniacal doit donc précéder celle de l'aldehyde et c'est pour cela que je vais la décrire en premier lieu.

L'aldehyde se produit de diverses manières ; on peut le retirer de l'alcool et de l'éther. Sa formation avec l'éther est tout-à-fait remarquable. Si l'on fait passer des vapeurs d'éther privé d'eau et d'alcool, par un large tube de verre, rempli de verre grossièrement concassé et porté au rouge, elles se changent entièrement en aldehyde, en un gaz inflammable et en eau. On remarque en même temps un dépôt de charbon à peine pondérable.

En faisant passer ces produits de la décomposition dans un vase rempli à moitié d'éther, que l'on refroidit avec soin, l'aldehyde y est retenu en dissolution. Si de temps en temps, et sans interrompre la marche de l'opération, on sature l'éther qui reçoit les gaz avec de l'ammoniaque gazeuse et qu'on a privée d'eau en la faisant passer à travers un tube rempli de potasse fondue et de chaux vive, on voit bientôt les parois et le fond du vase

se couvrir de cristaux transparens et brillans, qui sont une combinaison d'aldehyde et d'ammoniaque. On les obtient purs après les avoir pressés entre du papier buvard et séchés à l'air pour les priver d'un peu d'eau qui leur est adhérente.

C'est par ce procédé qu'on a d'abord réussi à obtenir ce composé pur. Une quantité de 20 à 30 grammes que l'on a préparée en 18 à 24 heures a été suffisante pour la détermination de ses principales propriétés; et après en avoir fait un examen plus approfondi, il a été facile de le chercher dans tous les corps où on pouvait le rencontrer comme partie constituante ou à l'état de mélange.

En distillant de l'alcool faible avec de l'acide sulfurique et du peroxide de manganèse, ou de l'acide chrômico-sulfurique, il est très facile d'obtenir de l'aldehyde et en telle quantité que l'on désire. On a soumis à la distillation un mélange de 4 parties d'esprit de vin à 80 centièmes, de 6 de peroxide de manganèse, 6 d'acide sulfurique et 4 d'eau. A une douce chaleur, le liquide légèrement écumeux laisse dégager de l'aldehyde avec de l'esprit de vin et quelques autres produits que j'examinerai par la suite avec plus de détails. Dans cette distillation, il se dégage de l'acide carbonique, mais pas plus que ne peut en tenir en dissolution le liquide qui distille. L'aldehyde est extraordinairement volatil, et il faut refroidir l'appareil avec un soin tout particulier si l'on ne veut éprouver de grandes pertes.

On interrompt l'opération aussitôt que le produit devient acide; ce qui arrive après qu'on a reçu environ 6 parties.

On met le produit dans une cornue avec son poids de

chlorure de calcium et l'on en distille trois parties au bain-marie. On rectifie une seconde fois ce dernier produit sur son poids de chlorure de calcium, de sorte qu'on finit par obtenir l'aldehyde entièrement privé d'eau et en partie exempt d'esprit de vin et de quelques éthers.

Il faut alors saturer avec de l'ammoniaque gazeuse le produit de ces distillations; on pourrait le faire directement; mais on n'obtiendrait que difficilement une complète saturation, parce que le liquide se prendrait bientôt en une bouillie cristalline et épaisse.

Il vaut mieux mêler le produit de la distillation avec deux fois son volume d'éther et y faire ensuite passer l'ammoniaque gazeuze. Dans la combinaison de l'ammoniaque avec l'aldehyde, il se développe beaucoup de chaleur, et pour cette raison il faut entourer le mélange d'eau froide. Il faut placer, entre l'appareil qui fournit l'ammoniaque et le vase où se fait la saturation, un flacon de sûreté ou tout autre appareil que l'on voudra pour éviter l'absorption de l'aldéhyde dans l'appareil à l'ammoniaque; car l'absorption a lieu avec tant de rapidité que, sans cette précaution, on ne saurait l'éviter.

A mesure que la liqueur absorbe l'ammoniaque, on la voit se troubler, et une grande quantité de cristaux transparens et incolores se précipiter. Ces cristaux sont formés d'aldehyde et d'ammoniaque; il faut les laver deux et trois fois avec de l'éther pour qu'ils soient tout-à-fait purs. Nous désignerons ce composé par le nom d'*ammonialdehyde*.

On peut obtenir ce même composé avec de l'alcool dilué qu'on sature avec du chlore gazeux en refroidissant constamment. Après que l'odeur de chlore a disparu,

on distille la liqueur. Lorsqu'il en est passé environ $\frac{1}{20}$ on change de récipient, car ce qui y arrive alors est de l'esprit de vin pur que l'on peut saturer de nouveau de chlore et traiter de la même manière.

On rectifie plusieurs fois sur du chlorure de calcium le produit recueilli en premier lieu jusqu'à ce qu'il soit assez privé d'eau pour pouvoir se mêler avec de l'éther. Après la saturation avec de l'ammoniaque gazeuse on en obtient une abondante quantité d'ammonialdehyde.

Cette méthode ne serait pas désavantageuse, si dans cette opération il ne se produisait en même temps une quantité extraordinaire d'acide hydrochlorique.

Si l'on prend une partie d'esprit de vin à 80 et qu'on l'étende de deux parties d'eau, qu'on décompose le mélange par du chlore, de la manière décrite, on n'obtient pas d'autre produit que de l'aldehyde et de l'acide hydrochlorique, c'est-à-dire pas de combinaison de chlore.

Si l'on soumet à la distillation un mélange de 3 parties d'esprit de vin à 80 centièmes et de deux parties d'acide nitrique à 1,25 de densité, que l'on distille le produit au bain-marie, on recueille une grande quantité d'éther nitrique, qui saturé de gaz ammoniaque se sépare en deux couches dont l'inférieure est une dissolution concentrée d'ammonialdehyde dans de l'eau.

Il se forme aussi une quantité considérable d'aldehyde dans l'action du noir de platine sur la vapeur d'alcool.

En traitant la liqueur qui contient de l'acétal et de l'aldehyde par du carbonate de chaux, et rectifiant ensuite, pour la priver d'acide, on en sépare l'acétal contenant de l'aldehyde, que Dœbereiner a décrit, sous forme d'un liquide éthéré qui nage à la surface. La

liqueur saturée après cela avec du gaz ammoniaque fournit de très beaux cristaux bien déterminés d'ammonialdehyde. J'ai déjà dit qu'il y a trois ans que M. Dœbereiner a obtenu ce composé par le procédé qui précède.

Il est facile de préparer l'aldehyde à l'aide de sa combinaison ammoniacale. On dissout 2 parties de ce composé dans son poids d'eau, on met la dissolution dans une cornue et on y mêle 3 parties d'acide sulfurique étendu d'avance de 4 parties d'eau.

En chauffant doucement au bain-marie, l'aldehyde se dégage avec une vive effervescence ; on interrompt la distillation lorsque l'eau commence à bouillir dans le bain-marie (1).

Le produit de la distillation est de l'aldehyde hydraté. On le met dans une cornue sèche avec son volume de chlorure de calcium en fragmens, et on distille au bain-marie. Il faut avoir soin de bien refroidir lorsqu'on met en contact le chlorure de calcium et l'aldehyde, parce que la combinaison du premier avec l'eau dégage assez de chaleur pour mettre en ébullition et volatiliser une partie de l'aldehyde.

On obtient de l'aldehyde parfaitement pur en distillant une seconde fois au bain-marie, sur de la poudre de chlorure de calcium, le produit de la rectification précédente.

---

(1) L'aldehyde est si volatil, qu'on ne peut le distiller et le condenser dans les appareils ordinaires sans en perdre beaucoup. Je décrirai dans le prochain cahier un appareil simple et commode qui est employé depuis plus de six ans dans mon laboratoire, et qui est d'un excellent usage dans la plupart des distillations.

A cette seconde opération tout l'aldehyde est passé lorsque la température du bain-marie est de 30°.

L'aldehyde pur est un liquide incolore, limpide comme de l'eau, très volatil; sa densité est de 0,790; il bout à 21°,8 sous la pression de 0,76; il a une odeur éthérée pénétrante qui est caractéristique. Lorsqu'on respire sa vapeur, on perd pendant quelques instans la faculté d'aspirer l'air; il produit comme une sorte de crampe d'estomac.

Il se mêle en toutes proportions avec l'eau avec dégagement de chaleur. En ajoutant du chlorure de calcium à ce mélange, l'aldehyde se sépare de l'eau sous forme d'une couche limpide qui se tient à la surface; il se comporte avec l'alcool et l'éther comme avec l'eau; on ne peut le séparer de l'éther en l'agitant avec de l'eau. Sa combinaison avec l'eau et l'alcool diminue beaucoup sa volatilité. Les dissolutions de l'aldehyde dans l'eau, l'alcool ou l'éther, n'ont pas la moindre action sur les couleurs végétales.

L'aldehyde s'enflamme facilement, et brûle avec une flamme pâle qui cependant éclaire. Conservé dans un vase plein d'air, il absorbe l'oxigène, et se change peu à peu en acide acétique extrêmement concentré; si on y mêle du noir de platine, l'action se produit avec une rapidité toute particulière; si l'on en met une goutte dans un vase plein d'air humide, on y remarque instantanément une odeur pénétrante d'acide acétique. Il dissout le soufre, le phosphore et l'iode (ce dernier avec une couleur brune), mais sans que ces corps paraissent altérés.

Le chlore et le brôme sont absorbés avec un fort dé

gagement de chaleur et production d'acides hydrochlorique et hydrobrômique. Il semble que dans cette réaction l'aldehyde se convertit en chloral et brômal. De l'acide nitrique faible chauffé avec de l'aldehyde se décompose en dégageant de l'acide nitreux, et formant de l'acide acétique. Mêlé avec de l'acide sulfurique concentré, celui-ci devient instantanément d'un brun foncé, puis noir et épais.

Ses réactions sur la potasse et l'oxide d'argent sont caractéristiques.

Si l'on fait chauffer de l'aldehyde hydraté avec de la potasse, il se manifeste d'abord dans la liqueur un trouble jaunâtre ; au bout de quelques instans il se sépare à sa surface une matière résineuse d'un rouge brun, que l'on peut tirer en fils. Je la nommerai résine d'aldehyde (*aldehydharz*), quoique peut-être cette dénomination ne soit pas très convenable.

Si l'on chauffe l'aldehyde avec de l'eau et de l'oxide d'argent, d'abord modérément, puis jusqu'à l'ébullition, l'oxide se réduit aussitôt en partie ; cette réduction est accompagnée d'un phénomène particulier. Lorsqu'on fait l'expérience dans un tube de verre, qui est le vase le plus commode, le métal revivifié recouvre le verre d'une couche métallique, qui le rend brillant comme un miroir. Cela prouve qu'il n'y a point eu de dégagement de gaz ; d'ailleurs, on n'en remarque pas. Après que la réduction s'est opérée, on a dans le liquide aqueux un sel d'argent que l'on ne peut évaporer, sans qu'il ne se décompose par suite de la réduction de l'argent en dissolution.

Si l'on ajoute à ce liquide froid assez d'eau de baryte

pour précipiter tout l'argent à l'état d'oxide, et que l'on chauffe de nouveau l'oxide d'argent précipité dans la même liqueur, c'est-à-dire, dans le nouveau sel de baryte qu'on vient de produire, il se réduit complétement en métal sans dégagement de gaz. En mêlant ensuite cette liqueur avec du nitrate d'argent, il se forme bientôt une grande quantité de feuilles cristallines et brillantes d'acétate d'argent, et on ne remarque pas d'autre produit que de l'acide acétique. Ainsi, en faisant bouillir le sel de baryte avec de l'oxide d'argent, l'acide qui était combiné à la baryte, s'est changé en acide acétique en absorbant de l'oxigène. On observe absolument les mêmes phénomènes, lorsqu'on fait chauffer de l'aldehyde aqueux, auquel on ajoute quelques gouttes d'ammoniaque, avec du nitrate d'argent; la réduction de l'oxide d'argent qui se produit dans cette expérience, donne un moyen très simple et très facile de constater la présence des plus petites quantités d'aldehyde dans les liquides où on le soupçonne. L'on peut ainsi se convaincre instantanément de la présence de ce corps dans l'éther nitreux ou l'éther muriatique pesant.

Je dois encore parler d'une transformation d'un genre particulier, à laquelle l'aldehyde est sujet, dans des circonstances qui ne sont pas encore connues. J'ai vu que dans les vases où on le conserve, et au milieu de l'aldehyde lui-même, il se forme des cristaux prismatiques à quatre faces, de forme allongée, et transparens; ils s'accroissent constamment, de sorte que la liqueur finit par se remplir d'un réseau de cristaux déliés. Ces cristaux sont moins volatils; ils n'entrent pas en fusion à 100°; à une température plus élevée, ils se su-

bliment complétement en aiguilles blanches transparentes et jouissant de beaucoup d'éclat. Ils sont assez durs et peuvent être assez facilement réduits en poudre ; ils sont inflammables, inodores, solubles dans l'alcool et l'éther, peu ou point dans l'eau.

J'ai mis quelques gouttes de l'aldehyde où ces cristaux commençaient à se former, dans un tube gradué où j'ai également introduit de l'oxigène ; je l'ai exposé à la lumière solaire : après 3 ou 4 jours, le tube était couvert à l'intérieur de cristaux déliés, et le volume de l'oxigène avait très sensiblement diminué. D'après cette expérience, il paraîtrait que l'oxigène aurait une influence importante dans leur formation ; mais une autre observation m'a jeté de nouveau dans l'incertitude. Afin de pouvoir conserver sans perte une grande quantité d'aldehyde, je l'avais répartie dans 6 larges tubes alongés en pointe très longue par un bout et fermés à la lampe. Sur ces six tubes, cinq n'ont présenté aucun changement ; dans un seul, au bout de 8 jours, pendant la nuit, il s'est formé un réseau de cristaux qui n'ont pas augmenté les jours suivans. Je ne saurais dire si l'aldehyde qui se trouve dans les cinq premiers tubes, est celui qui a passé en premier ou en dernier lieu dans la rectification ; dans tous les cas, on remarque dans l'aldehyde, après la formation de ces cristaux, la présence d'un autre liquide moins volatil, qui offre une grande ressemblance avec l'acétal.

L'analyse de l'aldehyde s'est faite sans difficulté à la manière ordinaire. n'est cependant pas facile, à cause de sa grande volatilité, d'éviter une légère perte pendant son introduction dans le tube à combustion, par-

ce que les ampoules ne doivent pas être fermées, mais bien ouvertes, lorsqu'on les recouvre d'oxide de cuivre; on a du reste pris toutes les précautions connues.

			Eau.	Acide carbonique.
I.	0,3238 gr.	ont donné	0,260	0,630
II.	0,3355	—	0,272	0,663
III.	0,420	—	0,340	0,831

Ce qui donne pour 100 parties.

	I.	II.	III.
Carbone......	53,798	54,6423	54,711
Hydrogène.....	8,956	9,0081	8,991
Oxigène.......	37,245	36,3506	36,198

Cette composition correspond en atômes à :

			En centièmes.
4	at. carbone......	305,748	55,024
8	hydrogène.....	49,918	8,983
2	oxigène......	200,000	35,993
1	aldehyde.....	555,666	

Comme vérification de cette analyse, j'ai déterminé la densité de la vapeur d'aldehyde par la méthode de Dumas, qui est aussi commode que facile à exécuter. J'ai placé le ballon avec l'aldehyde dans un grand vase contenant de l'eau chaude, et dont la température n'a pas varié sensiblement pendant le cours de l'opération.

Poids du ballon plein d'air sec.........	48,332 gr.
Poids du ballon plein de vap. d'aldehyde.	48,471
Volume intérieur du ballon..........	289,5 c. c.

Température de l'air	12°,8
Température de la vapeur...............	53°,5
Pression...............................	27″9‴,3

Densité de la vapeur d'aldehyde.. 1,532

Il résulte de là qu'un volume de cette vapeur à 0° et à 28″ contient :

1 vol.	carbone	0,84279
2	hydrogène	0,13760
½	oxigène........	0,55130
1	vap. d'aldehyde.	1,53169

On remarquera facilement que l'aldehyde a la même composition que l'éther acétique, à l'exception que sa densité est de moitié plus petite. On verra dans ce qui va suivre que le poids atomique de l'aldehyde est déduit de sa combinaison ammoniacale.

Ammonialdehyde.

La préparation de ce composé a été décrite dans ce qui précède ; on l'obtient directement en faisant passer de l'ammoniaque gazeuse dans de l'aldehyde pur ; ces deux corps se combinent avec dégagement de chaleur, et il en résulte une masse cristalline blanche et solide.

Cette combinaison se présente sous forme de rhomboèdres aigus, dont les arêtes terminales font un angle

d'environ 85° (1). Ces cristaux sont incolores, très transparens, brillans, réfractent fortement la lumière; ils ont la dureté du sucre de cannes, de sorte que l'on peut les réduire en poudre. Ils possèdent une odeur particulière d'ammoniaque et de térébenthine; ils sont volatils, très inflammables; fondent entre 70 et 80°, et distillent sans altération à 100°. Leur vapeur rougit le curcuma, et leur dissolution aqueuse a une réaction alcaline. Les acides, même l'acide acétique, les décomposent : il se produit un sel ammoniacal, et de l'aldehyde est mis en liberté; ils se dissolvent en toute proportion dans l'eau, un peu moins dans l'alcool, et difficilement dans l'éther. A l'air, et particulièrement à la lumière, les cristaux deviennent jaunes, et prennent une odeur de matières animales brûlées. Si l'on distille au bain-márie le composé devenu jaune, de l'ammonialdehyde d'une blancheur éclatante se sublime, et il reste un résidu brun, insoluble dans l'eau, qui contient de l'acétate d'ammoniaque et un autre sel ammoniacal.

On obtient des cristaux d'ammonialdehyde d'une beauté et d'une grosseur remarquables, en mêlant de l'éther à sa dissolution alcoolique concentrée, et laissant reposer le mélange, ou bien aussi en dissolvant à chaud ce composé dans de l'acétal ou de l'éther acétique, et laissant lentement refroidir.

Ce composé se comporte à l'égard des acides et des alcalis comme l'aldehyde : lorsqu'on le chauffe avec de

(1) M. Gust. Rose, à qui j'en avais envoyé pour les examiner, n'a pu le faire avec exactitude, parce que les cristaux avaient perdu de leur éclat par évaporation, et que leurs angles s'étaient arrondis.

l'eau et de l'oxide d'argent, il se dégage de l'aldehyde que l'on peut enflammer, et de l'ammoniaque qu'il est facile de reconnaître à ses réactions : une partie de l'oxide d'argent se réduit en donnant lieu aux phénomènes qu'on a déjà décrits, et la liqueur contient, après que toutes les réactions ont cessé, de l'ammoniaque libre et un sel d'argent parfaitement identique avec celui déjà mentionné. Si l'on y ajoute de la baryte, et que l'on fasse chauffer la liqueur, l'oxide d'argent précipité se réduit complétement, et après avoir chassé l'ammoniaque par évaporation et l'excès de baryte, en faisant passer de l'acide carbonique dans la liqueur, on a en dissolution de l'acétate de baryte pur.

L'analyse de l'ammonialdehyde a donné les résultats suivans :

I. 0,400 gr. de matière ont donné 0,413 d'eau et 0,567 d'acide carbonique.

II. 0,600 gr. de matière ont donné 0,618 d'eau et 0,856 d'acide carbonique.

III. 0,500 de matière ont donné 0,515 d'eau et 0,716 d'acide carbonique.

0,1425 ont donné à 17,8° et à la pression de 27″ 9‴,5 136 c. c. de gaz.

Ces analyses fournissent pour 100 parties :

	I.	II.	III.
Carbone	39,8163	39,8465	39,679
Hydrogène ...	11,4722	11,4444	11,444
Azote	23,0081	23,0141	22,970
Oxigène	25,7924	25,6950	25,907

Ces nombres correspondent à la composition théorique suivante :

			En centièmes.
4 at.	carbone	305,750	39,7004
14	hydrogène	87,357	11,3428
2	azote	177,036	22,9874
2	oxigène	200,000	25,9694
1	ammonialdehyde	770,143	

Ou bien,

			En cent parties.
1 at.	aldehyde $C_4 H_8 O_2$	555,666	72,15
2	ammoniaque $2 N H_3$	214,474	27,85
1	aldehydammoniaque	770,140	

Si l'on fait un mélange de dissolutions concentrées d'ammonialdehyde et de nitrate d'argent, il se forme un précipité d'une blancheur éclatante, très grenu, qui se dissout facilement dans l'eau, mais difficilement dans l'alcool, et que, pour cette raison, on peut obtenir pur en le lavant à l'esprit de vin.

Si l'on fait chauffer faiblement la dissolution du précipité bien lavé, de l'aldehyde est mis en liberté et une partie de l'oxide d'argent est réduite. Si l'on chauffe la dissolution avec de l'acide sulfurique concentré, il se dégage de l'acide nitreux, et si on y mêle de la chaux, on a un dégagement d'ammoniaque. D'après cela, le précipité renferme de l'aldehyde, de l'ammoniaque, de l'acide nitrique et de l'oxide d'argent.

0,367 p.	ont laissé 0,153	d'argent métallique.
0,301	0,126	
0,231	0,097	
0,100	41,77	

I. 0,4068 du composé d'argent ont donné 0,156 d'eau e; 0,281 d'acide carbonique.

II. 0,348 ont donné 0,127 d'eau et 0,239 d'acide carbonique.

Ce qui fait en 100 parties :

	I.	II.
Carbone......	19,098	18,990
Azote........	»	»
Hydrogène....	4,260	4,155
Argent.......	41,777	41,777
Oxigène......	»	»

J'ai essayé en vain de déterminer l'azote par l'une des méthodes connues; je n'ai jamais pu éviter la formation de gaz oxide d'azote. Le nombre atomique calculé d'après l'argent contenu dans cette combinaison est égal à 6468,... et le carbone et l'oxide d'azote qu'on a trouvés indiquent qu'elle renferme :

16 at. de carbone et 44 at. d'eau sur
2 at. d'oxide d'argent.

Le carbone qu'elle renferme, correspond à 4 atomes d'aldehyde.

Sur les produits qui accompagnent la formation de l'aldehyde dans sa préparation au moyen de l'éther.

J'ai dit dans ce qui précède, que lorsqu'on fait passer

des vapeurs d'éther à travers un tube de verre porté au rouge, elles se changent entièrement, et sans donner de dépôt de charbon, en aldehyde, en eau, et en un gaz inflammable. J'ai soumis ce gaz à quelques recherches, dans le but d'avoir quelques données sur cette décomposition.

Le gaz enflammé brûle avec une flamme éclatante ; il est accompagné de vapeurs d'éther, dont on peut facilement le dégager en le faisant passer à travers de l'acide sulfurique concentré.

L'acide sulfurique absorbe entièrement la vapeur d'éther; on peut s'en servir avec confiance dans tous les cas où il s'agit de séparer la vapeur d'éther d'un gaz que l'acide sulfurique n'attaque pas. On peut facilement se convaincre par l'expérience suivante de l'avidité avec laquelle l'acide absorbe l'éther. On met quelques gouttes d'éther dans le vide d'un baromètre; le mercure descend de 15 à 16 pouces pendant qu'il se vaporise, suivant la température de l'air ambiant. Si ensuite on porte dans l'espace rempli de vapeur d'éther, un peu d'acide sulfurique concentré, le mercure reprend instantanément son premier niveau.

Comme le gaz inflammable ne pouvait contenir d'autres principes que du gaz hydrogène et du carbone, l'analyse en a été très facile. Après l'avoir privé de vapeurs d'éther par le procédé qu'on vient d'indiquer, on l'a fait passer sur de l'oxide de cuivre porté au rouge, et l'on a recueilli les produits comme à l'ordinaire.

On a obtenu pour 0,905 gr. d'acide carbonique 0,489 d'eau, ou pour 0,250 de carbone 0,05433 d'hydrogène, ce qui représente en centièmes :

82,3 carbone,
17,6 hydrogène.

99,9

D'après les atomes, le carbone de ce gaz est à son hydrogène comme 2 est à 5, ou comme 4 est à 10. Ce rapport est le même que dans l'éther.

Si on met ce gaz en contact avec du chlore il éprouve dans l'obscurité une condensation; à la lumière solaire il y a explosion instantanée.

Son action sur le chlore n'était pas de nature à décider si c'était un carbure d'hydrogène particulier, ou un mélange de gaz oléfiant et de gaz des marais; mais la manière dont il se comporte avec le perchloride d'antimoine a décidé la question en faveur de la seconde hypothèse.

Le perchloride d'antimoine (1) est un excellent réactif pour séparer complétement le gaz oléfiant des autres gaz qui ne sont point attaqués par lui; on peut le considérer comme du chlore liquide qui est d'un emploi bien plus facile et beaucoup plus énergique que le chlore dans l'état gazeux.

On a fait passer l'hydrogène carboné dont on vient de parler, à travers un appareil à potasse, rempli d'une

(1) On sait que l'on obtient le perchloride d'antimoine en faisant brûler de l'antimoine dans du gaz chlore sec. On peut l'obtenir plus commodément en telle quantité que l'on veut, en faisant passer du chlore dans du beurre d'antimoine que l'on a auparavant doucement chauffé pour le fondre. Il en absorbe une quantité extraordinaire. Le beurre d'antimoine est toujours liquide. A la fin, il faut refroidir à l'extérieur.

dissolution de potasse, puis à travers un plus grand contenant de l'acide sulfurique concentré; le troisième qu'il traversait était plein de perchloride d'antimoine. Dans ce dernier, les $\frac{3}{4}$ du volume du gaz furent absorbés tout à coup (c'est-à-dire 3 bulles de gaz sur 4). Après avoir prolongé cette expérience pendant deux heures, on a distillé une certaine portion de perchloride d'antimoine, et en le mêlant avec de l'eau, on obtint une bonne quantité de chlorure d'hydrogène carboné, ou huile de gaz oléfiant. Le gaz que le perchloride d'antimoine n'avait pas absorbé, s'est comporté exactement comme le gaz des marais.

En décomposant les vapeurs d'éther à une température assez modérée on obtient donc :

1 at.	d'aldehyde....	$C_4\, H_8\; O_2$
6	gaz oléfiant...	$C_6\, H_{12}$
2	gaz des marais.	$C_2\, H_8$
1	eau.........	$H_2\, O$
3 at.	d'éther.	$C_{12}\, H_{30}\, O_3 = 3(C_4\, H_{10}\, O)$

Il n'est pas besoin de dire, qu'à une température plus élevée, la quantité de gaz des marais augmente, parce que, dans ce cas, ce gaz oléfiant se décompose en laissant un dépôt de charbon.

C'est ici l'occasion de dire quelques mots de l'opinion qu'ont émise quelques chimistes, qui supposent que le gaz oléfiant est décomposé par l'acide sulfurique. J'ai cherché dans un travail antérieur à prouver que le gaz oléfiant ne peut former de combinaison particulière avec l'acide sulfurique; qu'il se comporte à l'égard de ce liquide comme les autres gaz; et pour me procurer un

gaz propre à ces expériences, je l'ai fait passer avant que de l'employer à travers de l'acide sulfurique concentré, principalement pour absorber les vapeurs d'éther qui l'accompagnent. On m'a fait l'objection qu'il est encore à savoir si le gaz oléfiant n'a pas éprouvé d'altération de la part de l'acide sulfurique. Mais si l'on se souvient maintenant que le gaz oléfiant, au moment où il devient libre, se trouve en contact et à une assez haute température avec un grand excès d'acide sulfurique, il paraîtra peu vraisemblable que le gaz oléfiant soit décomposé par l'acide sulfurique à la température ordinaire. J'ai engagé M. Regnault, dans ses expériences sur l'huile du gaz oléfiant, à faire l'analyse de ce gaz, après qu'il aurait traversé une dissolution de potasse caustique et ensuite de l'acide sulfurique concentré. Il l'a brûlé sur de l'oxide de cuivre rouge et a obtenu de l'eau et de l'acide carbonique dans le rapport que demande la composition connue de ce gaz (1).

La formation de l'huile dans l'expérience avec le perchloride d'antimoine décrite ci-dessus, est une autre preuve directe que le gaz oléfiant ne forme point de combinaison avec l'acide sulfurique concentré, pas plus qu'il n'est altéré par lui.

---

(1) Cette analyse a donné 0,124 d'eau et 0,299 d'acide carbonique qui représentent . . . . 0,013777 d'hydrogène et
0,082676 de carbone.

Divisant par les poids atomiques, il vient :

Hydrogène. 2207
Carbone 1096

Ces nombres sont à peu près dans le rapport de 2 à 1.

Sur les produits de l'action de l'acide sulfurique et des peroxides sur l'alcool.

Si l'on distille un mélange de peroxide de manganèse, d'acide sulfurique et d'alcool étendu, l'aldehyde est le premier et le plus abondant produit qui se forme. Dès le commencement l'on remarque un faible dégagement d'acide carbonique; le liquide qui passe en est entièrement saturé. Dans le cours de la distillation, l'on remarque dans l'odeur suffocante de l'aldehyde une odeur très agréable d'éther acétique et de rack. Si, à ce point, l'on mêle de l'eau avec le produit de la distillation, il s'en sépare une liqueur éthérée qui se rassemble à la surface du liquide. A la fin de la distillation, les produits ont une réaction acide.

Le liquide éthéré peut s'obtenir facilement et en abondance, en rassemblant les derniers produits de la rectification du distillat sur le chlorure de calcium, et en l'agitant avec de l'eau pour tâcher de le priver de l'esprit de vin qui lui est mélangé. Si l'on fait, après cela, digérer le liquide avec du chlorure de calcium fondu, pendant quelques jours, et qu'on le rectifie, en ayant le soin de recevoir à part la portion qui renferme l'aldehyde, on peut l'obtenir assez pur.

Il possède une odeur agréable, qui rappelle celle des éthers acétique et formique. Son point d'ébullition est d'abord à 65°, il s'élève ensuite jusqu'à 70°.

En le brûlant avec de l'oxide de cuivre, on a obtenu de : I. 0,354 gr., 0,354 d'eau et 0,743 d'acide carbonique.

Une autre portion a été saturée de gaz ammoniaque, pour la priver d'aldehyde qui pouvait s'y trouver mélangé ; puis, on l'a agitée avec de l'eau, jusqu'à ce que le papier de curcuma n'indiquât plus de réaction, et enfin rectifiée sur du chlorure de calcium au bain-marie. Cette analyse n° II a donné pour 0,608 gr. 1,232 gr. d'acide carbonique et 0,547 d'eau. Ce qui fait en 100 parties :

	I.	II.
Carbone.......	55,227	55,87
Hydrogène.....	10,573	10,00
Oxigène.......	34,200	34,13

Les quantités d'eau que donnent ces analyses s'accordent à un centième près avec celle que fournit la composition de l'éther acétique.

J'ai fait digérer cet éther pendant quelques jours avec une dissolution de potasse ; il y a disparu complétement à l'exception de quelques gouttes qui avaient absolument l'odeur de l'éther ordinaire. C'est à lui qu'il faut attribuer probablement l'excès d'hydrogène que présentent les analyses. La potasse ne s'était point du tout colorée en brun, ce qui prouve qu'il ne se trouvait point d'acétal dans le produit. On a neutralisé exactement la potasse avec de l'acide sulfurique faible, évaporé jusqu'à siccité, et extrait le résidu avec de l'esprit de vin à 80° ; celui-ci a dissous une quantité notable d'un sel déliquescent qui, dans toutes ses réactions, s'est comporté comme un mélange d'acétate et de formiate de potasse.

En mêlant sa dissolution avec du nitrate d'argent ou d'oxidule de mercure, elle s'est prise instantanément en une masse de cristaux micacés qui, exposés à la

chaleur, devenaient noirs en faisant effervescence, et laissaient précipiter une portion de métal; en filtrant on a obtenu par refroidissement une abondante quantité de cristaux d'acétate d'argent ou d'oxidule de mercure.

A la fin de la distillation de l'esprit de vin avec le manganèse et l'acide sulfurique, il distille un liquide faiblement acide; il a été analysé par C. et L. Gmelin; et tous deux ont trouvé que c'est un mélange d'acides formique et acétique. En le traitant par de l'oxide de plomb, j'ai obtenu un liquide qui avait une réaction fortement alcaline, provenant sans doute de l'acétate de plomb basique, qui s'était formé. Après l'avoir saturé avec de l'acide carbonique, et avoir évaporé, il s'est formé des cristaux brillans aciculaires, qu'il était facile de reconnaître pour du formiate de plomb : et en traitant l'eau mère par l'alcool, on a pu en séparer de l'acétate de plomb.

La différence qui existe entre les observations de M. Dœbereiner et celles des chimistes qu'on vient de nommer, consiste en ce que le premier, dans ses expériences avec le nitrate d'oxide de mercure, s'est servi du liquide spiritueux qui passe le premier à la distillation, est fortement chargé d'aldehyde, et n'a point d'ailleurs de réaction acide. La quantité d'acides acétique et formique qui se forment en opérant ainsi, ne s'élève pas à la vingtième partie de l'alcool employé; une portion bien plus grande de ces acides est mêlée au distillat comme éther acétique, lequel y entre pour la plus grande quantité et comme éther formique.

D'après cela, les produits de l'oxidation de l'alcool par le manganèse et l'acide sulfurique sont;

de l'acide carbonique,
de l'acide formique,
de l'éther formique,
de l'acide acétique,
de l'aldehyde,
des traces d'éther.

Je fais remarquer expressément que l'on n'a pas pu démontrer la présence de l'acétal parmi les produits de l'oxidation de l'esprit de vin par le peroxide de manganèse et l'acide sulfurique; toutes les observations qu'on a faites ont paru prouver qu'il ne s'en forme point dans cette circonstance.

La réaction de l'acide nitrique sur l'esprit de vin, ne peut être différente de celle de l'acide sulfurique et du peroxide de manganèse, abstraction faite des produits qui se forment par la combinaison de l'acide nitreux avec l'éther, ou par la décomposition totale de cet acide. L'acide acétique est un des produits constans de cette décomposition, et en même temps que l'acide carbonique, on obtient toujours un autre degré d'oxidation du carbone, l'acide oxalique; on n'a point encore remarqué la présence d'acide formique, bien qu'il s'y forme aussi probablement. L'on sait qu'en distillant de l'amidon avec de l'acide nitrique faible, on obtient une grande quantité d'acide formique. Si d'autres composés organiques se comportent de la même manière vis-à-vis des substances oxigénantes, la première action s'exerce sur l'élément le plus oxidable, sur l'hydrogène, et l'on peut s'attendre à une série entière de combinaisons nouvelles et des plus intéressantes. L'esprit de vinaigre et celui

de bois, distillés avec du manganèse et de l'acide sulfurique, donnent une série de produits analogues à ceux de l'esprit de vin; mais je dois laisser à d'autres le soin de les examiner de plus près.

Sur les produits de l'oxidation de l'esprit de vin sous l'influence du noir de platine.

Si l'on place sous une cloche de verre élevée et munie d'une ouverture étroite à sa partie supérieure, une capsule avec de l'alcool, au dessus de laquelle on dispose des verres de montres remplis de noir de platine humecté, on remarque au bout de 2 ou 3 semaines que l'esprit de vin est devenu acide; en même temps que de l'acide acétique, il s'est formé d'autres produits dont les plus connus sont de l'acétal et de l'aldehyde. Si l'on neutralise la liqueur avec de la craie, qu'on la distille et sature avec du chlorure de calcium, il se sépare une liqueur légère et éthérée, qui est un mélange de trois substances : de l'éther acétique, de l'acétal et de l'aldehyde.

Si on la soumet à la distillation, elle entre en ébullition à 54°, et la température finit par s'élever jusqu'à 94° environ.

Si l'on en distille la moitié, et qu'on sature avec du gaz ammoniaque ce qu'on recueille en premier lieu, on obtient une grande quantité de cristaux d'ammonialdehyde; mais la seconde partie, traitée de même, n'en fournit pas la moindre trace. Il en résulte évidemment que l'on n'a pas affaire dans ce cas à une combinaison chimique déterminée, mais seulement à un mélange

de substances volatiles à des degrés différens. La séparation de l'aldehyde est très facile à opérer, mais celle de l'acétal présente beaucoup de difficultés.

On peut facilement se convaincre de la présence de l'éther acétique dans cette liqueur, par la formation d'un acétate que l'on observe lorsqu'on laisse quelques jours en contact avec de l'ammoniaque aqueuse, la liqueur la moins volatile qui a été privée d'aldehyde. On ne peut employer la potasse dans cette expérience, parce que son action sur l'acétal qui se trouve dans la liqueur, donne naissance à d'autres produits; entre autres, il se forme au contact de l'air de la résine d'aldehyde (*aldehydharz*).

Si l'on fait digérer la liqueur éthérée avec du chlorure de calcium, on voit après l'élimination de tout l'esprit de vin et de l'eau, se former un précipité blanc et pulvérulent, qui sans aucun doute n'est autre chose que cette combinaison de l'éther acétique avec du chlorure de calcium, dont j'ai donné précédemment la description.

M. Dœbereiner, en me procurant une quantité considérable du liquide éthéré brut, m'a donné la facilité de répéter l'analyse de l'acétal. J'ai toujours employé pour cela la liqueur qui distillait entre 94° et 95°, dans de nombreuses rectifications sur du chlorure de calcium et au bain-marie : l'acétal de la seconde analyse a été débarrassé d'aldehyde en le saturant de gaz ammoniaque et lavant avec de l'eau.

			Eau.	Acide carbonique.
I.	0,468	ont donné	0,459	0,983
II.	0,4696	—	0,493	1,012

Ce qui donne pour p. 100 d'acétal :

	I.	II.
Carbone.......	58,067	59,588
Hydrogène....	10,890	11,664
Oxigène......	31,043	28,748

La moyenne de mes analyses précédentes s'accorde parfaitement avec ces résultats. J'ai donné autrefois la formule $C^8\ H^{18}\ O^3$, comme l'expression de sa composition théorique ; elle donne pour 100 parties :

Carbone........	59,72
Hydrogène	10,97
Oxigène........	29,31

On peut, d'après cela, considérer l'acétal comme une combinaison de 1 atome d'éther avec 1 atome d'aldehyde, ou comme un composé de 2 atomes d'aldehyde avec 1 atome d'eau. On obtient en effet :

$$\begin{array}{ll} \text{1 at. éther.....} & = 4\,C + 10\,H + O \\ \text{1 aldehyde..} & = 4\,C + 8\,H + 2\,O \\ \hline \text{1 acétal ....} & = 8\,C + 18\,H + 3\,O \end{array}$$

ou bien :

$$\begin{array}{ll} \text{2 at. aldehyde...} & = 8\,C + 16\,H + 2\,O \\ \text{1 eau ....} & = 2\,H + O \\ \hline & = 8\,C + 18\,H + 3\,O \end{array}$$

Par quelques rectifications de l'acétal sur du chlorure de calcium, et en chauffant à feu nu après que le bain-marie n'a plus rien donné à la distillation, on a obtenu

une très petite quantité d'un liquide que l'on a également soumis à l'analyse. On a obtenu de

		Eau.	Acide carbonique.
I.	0,3305 gr.	0,348	0,723
II.	0,4548	0,480	0,995

ou en 100 parties :

	I.	II.
Carbone.......	60,489	60,4939
Hydrogène.....	11,699	11,7265
Oxigène.......	27,811	27,7794

D'après ces analyses, il n'y a pas de formule que l'on puisse admettre avec plus de vraisemblance que la précédente.

Ainsi, dans l'oxidation de l'alcool sous l'influence du noir de platine, il n'y a point d'oxidation quelconque du carbone, point d'acide carbonique ni formique, mais il se forme :

de l'acétal,
de l'aldehyde,
de l'acide acétique,
de l'éther acétique.

Résine d'aldehyde (Aldehydharz).

J'ai fait beaucoup de recherches sur ce produit de la décomposition de l'aldehyde, sans qu'il m'ait été donné même d'approcher de quelque chose de certain sur le mode de formation de cette matière; je ne puis en voir d'autre cause que l'altération qu'elle subit constamment dans tous les traitemens qu'on peut lui faire subir; et,

en effet, toute sa manière de se comporter semble venir à l'appui de cette opinion.

J'ai déjà annoncé, qu'en chauffant de l'aldehyde aqueuse avec une dissolution de potasse, la liqueur devient trouble et jaunâtre, et au bout de quelques instans, il vient à la surface une matière molle, de couleur rouge-brune, que l'on peut tirer en fils comme de la résine ; on y remarque aussi une odeur spiritueuse, mais savonneuse et repoussante.

Cette matière se produit par l'action de la potasse sur l'alcool, et plus promptement au contact de l'air. C'est à elle que la dissolution alcoolique de potasse doit sa couleur rouge-brune. Elle se produit également et en peu de minutes, lorsqu'on expose à l'air un mélange d'une dissolution de potasse dans l'alcool et d'acétal, et c'est là un caractère très utile pour distinguer l'acétal de l'éther acétique et d'autres liquides éthérés, avec lesquels il a du reste une grande analogie. Tous les liquides qui contiennent de l'aldehyde, de l'éther nitrique, de l'éther muriatique pesant, etc., se colorent en rouge-brun lorsqu'on les chauffe avec de la potasse, et lorsqu'on les étend d'eau ou d'acide, ils laissent précipiter de la résine d'aldehyde en flocons bruns.

Qu'on prenne le distillat provenant du mélange d'esprit de vin, de manganèse et d'acide sulfurique, qu'on le chauffe jusqu'à lè faire bouillir, et qu'on le mêle avec de l'eau, on aura un précipité abondant de résine d'aldehyde. Celui-ci, bouilli dans l'eau, se pelotte, devient brun-foncé presque noir, et dur en se refroidissant ; si on le broie, il donne une poudre d'un brun clair. Cette

poudre, lavée avec de l'eau, s'y dissout constamment avec une couleur brune-foncée.

Si l'on commence par la dessécher à la température ordinaire et ensuite à celle de l'eau bouillante, on y remarque toujours une odeur spiritueuse particulière, et il lui arrive quelquefois de s'enflammer spontanément à cette température et de présenter une incandescence continue.

Si on la chauffe à feu nu, elle brûle comme une résine et laisse un résidu de charbon brillant, qu'il est difficile d'incinérer. La combustion de cette matière avec de l'oxide de cuivre a donné :

Carbone..........	65,6782
Hydrogène........	7,0835
Oxigène..........	27,2382

Du reste, je dois avouer que cette analyse mérite à peine qu'on la fasse connaître, parce que j'ai tout lieu de supposer que la résine contenait de la potasse.

Si l'on précipite la résine de sa dissolution dans la potasse aqueuse ou alcoolique, au moyen de l'acide sulfurique faible, elle devient tout-à-fait insoluble au lavage, mais elle n'est plus entièrement soluble dans l'alcool et l'éther.

La résine précipitée par de l'acide sulfurique faible, a été mise en digestion avec de l'alcool; on a fait bouillir la dissolution brune en y ajoutant de l'eau, jusqu'à ce que tout l'alcool ait été chassé, et l'on a desséché la résine extrêmement pure, dans le vide à 100°. En la brûlant avec de l'oxide de cuivre, 0,3265 de matière ont

fourni 0,227 d'eau et 0,866 d'acide carbonique, ce qui donne en 100 parties :

Carbone..........	73,3405
Hydrogène........	7,7590
Oxigène..........	18,9005

La potasse qui a servi à la formation de la résine, est en partie combinée à une très petite quantité d'un acide organique, dont les sels, formés par les bases alcalines, deviennent bruns en les évaporant, et qui possèdent la propriété de réduire, à l'aide de la chaleur, sans effervescence, les sels de mercure et d'argent.

Acide aldehydique.

Dans ses expériences sur la lampe sans flamme, H. Davy a remarqué que lorsqu'on employait de l'esprit de vin et de l'éther, il se formait une substance d'une acidité pénétrante, qui affectait douloureusement les yeux; Faraday a fait quelques expériences à ce sujet, dont il a pu conclure l'existence d'un acide particulier. Daniell et Phillipps l'ont étudiée ensuite avec plus de détail.

Je vais dire quelques mots des particularités de cet acide, telles que les observations de ces chimistes nous les ont fait connaître.

L'acide lampique, tel que Daniell l'a obtenu en condensant le produit qui se forme par l'oxidation des vapeurs d'éther dans la lampe sans flamme, est incolore, d'une saveur piquante, sa vapeur affecte les organes de la respiration.

Si on le chauffe dans un appareil distillatoire, on obtient un liquide non acide, inflammable, dont l'odeur pénètre et suffoque ; Daniell a remarqué que ce n'était point de l'éther, vraisemblablement parce qu'on ne peut pas le mêler avec de l'eau. Il est bien probable que cette substance n'était pas autre chose que de l'aldehyde.

L'action de l'acide lampique sur les oxides de mercure et d'argent, et sur les sels de ces deux oxides métalliques, sert à le distinguer de tous les autres acides.

Lorsqu'on le mêle avec du nitrate d'argent il se produit un trouble dans la liqueur ; en chauffant elle devient bleuâtre, et le verre se recouvre d'argent métallique. Cet acide se comporte de la même manière avec les dissolutions d'or et de platine ; les tubes de verre se recouvrent d'une couche brillante d'or ou de platine.

L'oxide d'argent se dissout dans l'acide lampique ; la dissolution se décompose par la chaleur en réduisant de l'argent.

Du nitrate de mercure chauffé avec de l'acide lampique est aussitôt décomposé ; on remarque comme une pluie de métal, et des globules brillans de mercure ne tardent pas à se rassembler au fond.

L'oxide rouge de mercure se dissout dans l'acide lampique ; lorsqu'on chauffe il se change en un sel blanc en cristaux micacés ; il se sépare en même temps du mercure. Le sel blanc est de l'acétate d'oxidule de mercure.

Neutralisé avec de la baryte, cet acide fournit un sel qui se colore à l'évaporation ; si l'on sépare l'acide de ce sel au moyen de l'acide sulfurique, on le retrouve avec ses mêmes propriétés réduisantes. Le sel de baryte

est difficile à faire cristalliser ; il est déliquescent à l'air humide. Ses réactions sur les sels de mercure et d'argent sont les mêmes que celles de l'acide libre.

Lorsqu'on chauffe le sel formé par l'acide lampique et l'oxide de cuivre, le métal de ce dernier est précipité.

L'acide lampique est décomposé par l'acide sulfurique avec séparation de charbon.

Daniell regarde l'acide lampique comme de l'acide acétique combiné avec une matière étrangère qui a une grande puissance désoxidante.

Son poids atomique fourni par les sels de baryte et de soude a été trouvé égal à 640 et 624,7.

D'après ces expériences il est clair que :

1° L'acide lampique réduit les sels de mercure et d'argent sans effervescence ;

2° Qu'il se change dans cette réaction en acide acétique ;

3° Que son poids atomique est le même que celui de l'acide acétique, ou du moins s'en approche beaucoup.

Je pense donc pouvoir dire maintenant qu'il est vraisemblable, pour ne pas dire certain, que l'acide lampique est identique avec l'acide qui se forme dans la réaction de l'aldehyde sur l'oxide d'argent.

J'ai déjà dit que lorsqu'on chauffe de l'oxide d'argent avec de l'aldehyde aqueux, l'oxide se réduit, et il se forme un sel d'argent soluble qui n'est point de l'acétate d'argent, et qu'on ne peut évaporer sans que du métal ne se sépare. J'ai dit aussi que ce sel d'argent, mêlé avec de l'eau de baryte, est décomposé en abandonnant de l'oxide d'argent, et que, lorsqu'on chauffe

l'oxide d'argent avec le sel de baryte qui s'est produit, il se forme de l'acétate de baryte pur et pas d'autres produits. L'oxide d'argent se réduit complétement dans cette opération.

Le précipité blanc que l'on obtient en mêlant une dissolution concentrée d'ammonialdehyde avec du nitrate d'argent, et qui contient du nitrate d'ammoniaque neutre, de l'aldehyde et 2 atomes d'oxide d'argent, se décompose lorsqu'on le chauffe avec de l'eau, en abandonnant de l'argent métallique. La dissolution n'a point de réaction acide, elle renferme du nitrate d'ammoniaque, et le même sel d'argent qui se forme lorsqu'on fait chauffer de l'aldehyde avec de l'oxide d'argent.

J'ai cherché à déduire de la quantité du métal réduit celle d'oxigène qui est absorbée par une certaine portion d'aldehyde.

0,434 de ce précipité d'argent chauffés avec de l'eau ont donné 0,093 d'argent métallique.

Mais cette même quantité de précipité contient 0,182 d'argent métallique, d'où il résulte que la moitié de l'oxide d'argent a été réduite, ou bien, qu'un atome d'oxigène a été absorbé.

De ces faits on peut conclure que l'aldehyde dans son action sur l'oxide d'argent prend 1 atome d'oxigène, et que le nouveau sel d'argent qui se forme est composé suivant la formule :

$$C^4\ H^6\ O^3 + Ag\ O.$$

L'acide, dans ce sel, différerait de l'acide acétique par deux atomes d'hydrogène, et son poids atomique

approcherait de beaucoup de celui de l'acide lampique. Celui de l'acide acétique est 643,194 ; celui du nouvel acide que j'appellerai aldehydique au lieu de lampique, parce qu'il se forme en faisant absorber 1 atome d'oxigène à l'aldehyde, est égal à 655,673.

Il est d'ailleurs possible, mais peu vraisemblable, que l'oxigène de l'oxide d'argent dont s'empare l'aldehyde, se porte sur deux atomes d'hydrogène de l'aldehyde et les convertisse en eau, et que le nouvel acide, si on le conçoit anhydre, soit composé suivant la formule :

$$C^4\ H^6\ O^2.$$

D'après cela, ce serait de l'aldehyde ($C^4\ H^8\ O^2$) moins deux atomes d'hydrogène, ou bien de l'acide acétique ($C^4\ H^6\ O^3$) moins un atome d'oxigène, c'est-à-dire un véritable acide acéteux. Autant l'existence d'un acide acéteux me semblerait remarquable, autant je me sens peu porté à la regarder comme vraisemblable. Dans tous les cas, il est tout-à-fait certain, que cet acide de nouvelle formation se change en acide acétique par l'absorption d'un nouvel atome d'oxigène. Son sel de baryte est égal à

$C^4 H^8 O^3 + Ba\,O$

Chauff. avec 1 at. d'argent $O +$ Ag,

on obtient. . . . . $C^4 H^6 O^3 + Ba\,O + Ag$, (acétate de baryte, eau et argent métallique).

Suivant l'autre formule, on obtiendrait les mêmes produits :

$C^4\ H^6\ O^2 + Ba\ O$

et $O + Ag$

J'ai fait encore sur les sels de l'acide aldehydique d'autres expériences, assez superficielles il est vrai, qui ne me laissent aucun doute sur leur analogie parfaite avec ceux de l'acide lampique; mais les sels de ce dernier sont eux-mêmes trop imparfaitement connus pour que l'on pût se dispenser de les soumettre de nouveau à un examen comparatif.

Si l'acide lampique était formé suivant la formule $C^4\ H^6\ O^2$, l'analyse de ces sels aurait donné un nombre qui aurait dû au moins approcher du nombre (543,194) correspondant à celui que donnerait cette formule, en admettant même que l'acide lampique de Daniell contînt beaucoup d'acide acétique. Mais je suis sur le terrain des hypothèses sur lequel on ne se sent pas très à son aise; le défaut de faits meilleurs et plus décisifs sera mon excuse, et fera regarder les opinions que j'ai émises comme une simple introduction à des recherches ultérieures pour celui, quel qu'il soit, qui les achèvera.

En distillant du peroxide de manganèse et de l'acide sulfurique avec de l'amidon, du sucre, etc., on obtient, en même temps que de l'acide formique, une substance extrêmement piquante qui affecte douloureusement les yeux, qui, saturée par les alcalis, semble être la cause de la coloration brune que l'on observe en évaporant la liqueur, et celle de la formation d'acide sulfureux lorsqu'on décompose ce sel par l'acide sulfurique. Il faudrait chercher si ce n'est pas de l'acide aldehydique.

Considérations générales sur la formation de l'aldehyde et de l'acide acétique.

L'aldehyde se forme de l'alcool par la perte de quatre atomes d'hydrogène.

L'alcool étant regardé comme un hydrate de l'éther, on pourrait développer les composés suivans :

$C^4\ H^6$ combinaison inconnue d'hydrogène et de carbone,
$C^4\ H^6\ O + H^2\ O$ aldehyde ($C^4\ H^8\ O^2$),
$C^4\ H^6\ O^2 + H^2\ O$ acide aldehydique ($C^4\ H^8\ O^3$),
$C^4\ H^6\ O^3 + H^2\ O$ acide acétique hydraté ($C^4\ H^8\ O^4$).

D'après cette hypothèse, l'aldehyde serait un hydrate d'un oxide inconnu $C^4\ H^6\ O$; les acides aldehydique et acétique seraient les oxides supérieurs de cette combinaison.

D'après les analyses de M. Regnault, l'huile du gaz oléfiant est formée suivant la formule :

$$C^4\ H^6\ Cl^2 + Cl^2\ H^2;$$

et ce corps serait le chlorure correspondant à l'hydrate du corps $C^4\ H^6\ O$, ou l'aldehyde.

On peut aussi interpréter comme il suit la formule précédente :

$C^4\ H^8 + O$ premier degré d'oxidation du gaz oléfiant inconnu,
$C^4\ H^8 + 2\ O$ aldehyde,
$C^4\ H^8 + 3\ O$ acide aldehydique,
$C^4\ H^8 + 4\ O$ hydrate d'acide acétique.

D'après ces formules, l'aldehyde serait un oxide de la combinaison d'hydrogène et de carbone $C^4 H^4$, que M. Dumas admet comme le radical de l'éther et de l'alcool, et

1 vol. de gaz oléfiant se serait combiné avec
½ vol. d'oxigène pour former

1 vol. d'aldehyde.

Mais il suffit de se mettre sous les yeux avec quelque attention la formation de l'aldehyde, pour y voir l'impossibilité de la présence du gaz oléfiant tout formé.

D'après la théorie de M. Dumas, l'alcool est représenté par $C^4 H^3 + H^4 O^2$.

Il faudrait admettre, ou bien que l'hydrogène aurait été enlevé aux deux atomes d'eau, c'est-à-dire qu'ils auraient été oxidés, ce qui est une absurdité, ou bien que l'alcool cède entièrement son eau, puisque son radical hypothétique prend deux atomes d'oxigène, ce qui reviendrait au même. Tout cela n'est que des hypothèses auxquelles, dans le moment actuel, on ne peut donner la moindre importance. Le temps n'est pas éloigné, j'espère où l'on abandonnera l'idée de radicaux organiques constans.

Il n'est pas sans intérêt de savoir si dans l'acétification, la formation de l'aldehyde précède toujours celle de l'acide acétique; on ne peut pas facilement se représenter une autre marche, bien que la volatilité de l'aldehyde semble s'opposer à cette opinion; mais il est vrai qu'un mélange de 1 d'aldehyde et de 3 d'eau ne bout qu'à 37°, et que l'on sait que l'acétification est à son plus haut

point d'activité entre 30 et 35°; je crois même, et beaucoup de fabricans de vinaigre seront de mon avis, que dans beaucoup de cas, il ne se forme que de l'aldehyde et pas de vinaigre; et c'est certainement là la cause de l'incertitude que présente toujours le rendement dans les fabriques nouvellement établies. On entend journellement les fabricans se plaindre que dans beaucoup de tonnes à vinaigre, bien qu'on observe toutes les conditions voulues, l'alcool disparaît d'une manière inexplicable sans donner, bien s'en faut, l'équivalent d'acide acétique.

Une étude plus approfondie des circonstances qui influent sur la transformation de l'aldehyde en acide acétique, aura bientôt fait disparaître toutes les incertitudes à cet égard.

(*Liebig's Ann. der Pharmacie*; tome XIV, 2e cahier.)

Analyse chimique de la Racine de Pyrèthre.

PAR C. J. KOENE, A LIERRE.

Il y a long-temps que les propriétés médicinales assez généralement connues de la racine de pyrèthre m'avaient engagé à soumettre cette substance à un examen chimique, et j'avais terminé mes recherches lorsque j'appris celles de MM. Gautier et Parisel (1). Toutefois, leurs

(1) *Journ. de Pharm.*, 1818, page 49, et 1834, page 251.

résultats sont si différens des miens que j'ai cru devoir publier ceux-ci et donner en même temps quelques observations qui ont échappé à ces Messieurs, sans entrer dans le détail de mes recherches.

Les véhicules auxquels la racine a été soumise sont: l'éther, l'alcool, l'eau froide et bouillante. J'ai trouvé la composition suivante.

1° Une substance brune très âcre, d'une apparence résineuse, insoluble dans une solution de potasse caustique	0,95
2° Une huile fixe d'un brun foncé, âcre et soluble dans la potasse	1,60
3° Une huile jaune, âcre, également soluble dans la potasse	0,35
4° Du tannin, des traces	»
5° Une substance gommeuse	9,40
6° de l'inuline	57,70
7° Sulfate, hydrochlorate et carbonate de potasse, phosphate et carbonate de chaux, alumine, silice, oxides de fer et de manganèse	7,60
8° Du ligneux	19,80
9° Perte	2,60
	100,00

Le principe actif de la racine de pyrèthre est donc un composé de trois substances. Il est soluble dans l'éther sulfurique, dans l'éther acétique et dans l'alcool; l'eau le sépare en partie de la solution alcoolique et la liqueur reste trouble. Il est tout-à-fait insoluble dans l'eau; les acides hydrochlorique et nitrique n'ont pas d'action sensible sur lui; l'acide sulfurique concentré le dissout et

détruit le principe âcre; si l'on ajoute de l'eau à la dissolution, il s'en sépare des flocons et il se développe une odeur fétide; si on la chauffe, il s'en dégage de l'acide sulfureux, la dissolution devient noire et le principe actif est décomposé en totalité. La potasse caustique liquide dissout en partie le principe actif et laisse pour résidu une substance âcre, insoluble, sur laquelle nous reviendrons. La dissolution potassique est soluble en toutes proportions dans l'eau, elle a une saveur âcre; les acides séparent l'huile, qui gagne le fond de l'eau sans éprouver aucune altération.

La substance insoluble dans la potasse se distingue par les propriétés suivantes :

Elle a une âcreté insupportable, elle ne se dissout pas dans l'alcool faible, l'alcool à 24° la dissout, et la solution devient laiteuse lorsqu'on ajoute de l'eau. L'acide nitrique à une chaleur modérée la rend plus gluante. L'acide sulfurique concentré agit sur cette substance de la même manière que sur la précédente, mais la solution n'exhale pas cette odeur fétide lorsqu'on ajoute de l'eau. Enfin, chauffée dans un tube de verre, elle dégage des vapeurs, qui sont sans action sur le papier de tournesol mouillé.

L'huile fixe soluble dans la potasse est encore âcre, mais à un moindre degré que la précédente; elle se dissout plus facilement dans l'alcool, quoiqu'elle soit insoluble dans l'eau. Les acides hydrochlorique et nitrique n'ont pas d'action; l'acide sulfurique concentré la dissout et il s'exhale une odeur fétide par l'addition de l'eau. Calcinée dans un tube de verre, elle donne des produits ammoniaçaux.

Après que j'eus constaté ces diverses propriétés, il me restait 0,80 grains de cette huile. J'essayai de la dissoudre dans l'huile de térébenthine et dans d'autres huiles essentielles; mais elle ne se dissolvait qu'imparfaitement dans l'huile de térébenthine, et il restait encore à peu près 0,63 grains indissous. La quantité de l'huile jaune dissoute était si petite que je n'ai pu en constater toutes les propriétés. Elle a également une saveur âcre, elle est soluble dans l'éther, l'alcool et la potasse, insoluble dans l'eau.

Ces résultats m'ont paru assez satisfaisans pour me permettre de conclure, que le principe actif de cette racine n'est pas, comme l'annonce M. Parisel, une substance immédiate simple, à laquelle il a donné le nom de pyréthrine; c'est une substance complexe.

Les autres principes constituans que je n'ai pas trouvés dans les mêmes proportions que les auteurs cités, sont:

1° *Gomme*. En brûlant une certaine quantité de gomme, j'ai obtenu pour la totalité 2,4 gr. d'une cendre composée de sulfate, de carbonate et d'hydrochlorate de potasse. Mais les carbonates de potasse et de chaux qui se trouvent dans la cendre du ligneux, existent-ils réellement dans la racine, ou nest-il pas possible qu'ils proviennent de la décomposition de malates? La petite quantité que j'avais à ma disposition, ne m'a pas permis de m'en assurer.

2° *Inuline*. J'ai évalué la perte que la racine séchée avait subie après l'avoir épuisée par l'éther, l'alcool et l'eau distillée à froid. Il me semblait que c'était dans ce cas un moyen plus sûr pour déterminer la

quantité d'une substance dont les propriétés ne sont qu'imparfaitement connues. Ne serait-il pas possible qu'elle eût subi une altération pendant l'ébullition et que l'inuline fût devenue par suite plus soluble dans l'eau ? Je suis d'autant plus porté à le croire que, lorsque la racine avait été épuisée par l'eau froide, elle cédait à l'eau bouillante une matière colorante fauve soluble. L'inuline en solution dans l'eau donne la même couleur. Je crois devoir attribuer à cette circonstance la grande différence entre les résultats de MM. Gautier, Parisel et les miens, et je me propose d'examiner plus tard toutes ses propriétés, quand mes occupations le permettront.

3° *Matière colorante*. Je ne l'ai pas trouvée, car le principe colorant jaune de la petite quantité d'huile l'accompagne toujours, et je suis persuadé que c'est la couleur naturelle de cette huile; et quant à la gomme, à la vérité elle a une couleur noirâtre, mais cette substance obtenue d'une semblable manière n'est jamais sans couleur, et d'ailleurs elle ne peut contenir 12 à 14 parties de matière colorante, car elle ne forme en tout que 9,40 parties.

Observations sur la Préparation de la Créosote;

Par C. J. Koene, a Liebbes.

Peu de temps après la belle découverte par M. Reichenbach, j'essayai de préparer cette substance selon la méthode qu'il a prescrite. On sait qu'elle est longue, dis-

pendieuse et qu'elle exige beaucoup de patience. Je l'entrepris avec le goudron du bois de pin, et lorsque j'étais parvenu à cette partie de l'opération d'échauffer l'huile pesante avec une solution de potasse, je n'obtins qu'une si petite quantité d'huile pesante soluble dans cet alcali, qu'il ne valait pas la peine de la purifier. Une nouvelle méthode publiée par le savant chimiste A. Buchner de Munich m'engagea à tenter encore avec le même goudron la préparation de ce corps nouveau. L'huile pesante obtenue fut agitée avec de l'acide sulfurique concentré mêlé avec son volume d'eau, elle fut ensuite rectifiée, et légèrement chauffée avec une dissolution de potasse caustique. Après que la liqueur fut refroidie, j'en séparai l'huile qui surnageait, et je saturai la potasse par un léger excès d'acide sulfurique. Après cette série d'opérations, la quantité de créosote dissoute ne se montait pas à deux gros pour six litres de goudron.

Je communiquai à un de mes collègues ma mauvaise réussite, et il m'apprit que deux chimistes avaient obtenu la créosote en grande quantité du même goudron sur lequel j'avais échoué deux fois. Je m'en procurai un échantillon pour la comparer avec ma créosote et je trouvai qu'il était formé presque tout entier d'huile pesante rectifiée deux ou trois fois, et qu'il ne contenait que des traces de créosote. Quelques essais que j'ai faits sur cette prétendue créosote me l'ont fait reconnaître pour une huile pesante particulière, et je lui trouvai les propriétés suivantes, après l'avoir débarrassée de la créosote au moyen d'une solution potassique, et de l'eupione, par quatre rectifications successives.

Elle a une couleur jaune, avec un reflet bleuâtre, qui

devient brunâtre par l'exposition à la lumière. Elle a la consistance de l'huile d'amandes, elle est sans odeur, sa saveur est fade, sa pesanteur spécifique de 1,009. Elle ne se dissout pas aussi facilement dans l'alcool que la créosote ; la solution alcoolique devient plus laiteuse par l'addition de l'eau. L'acide hydrochlorique ne l'altère point, l'acide nitrique la colore en jaune plus intense ; l'acide sulfurique concentré la colore à froid en noir brunâtre, sans décomposition totale, mais il la décompose lorsqu'on chauffe le mélange. La décomposition a lieu avec dégagement d'acide sulfureux et laisse un charbon luisant. Enfin cette huile se dissout très facilement dans la créosote, avec laquelle on pourrait aisément falsifier la dernière. On reconnaîtrait la fraude en traitant la créosote par l'acide acétique concentré ou par une solution de potasse caustique qui dissolvent la créosote tandis que l'huile reste insoluble.

Quant à la préparation de la créosote elle-même, elle me réussit parfaitement lorsque je l'entrepris pour la troisième fois; mais cette fois, au lieu du goudron de bois de pin, je me suis servi de goudron de houille. J'en ai obtenu une créosote avec toutes les propriétés qui lui sont connues, seulement l'odeur m'en paraît plus ressembler à celle du castoreum qu'à de l'odeur de viande fumée. Voici la manière dont je procède :

Je distille le goudron de houille dans une cornue munie d'une longue alonge à large ouverture, sous laquelle je place une capsule.

L'huile qui distille d'abord est très volatile et surnage l'eau ; mais peu de temps après, si on enlève de temps en temps les produits de la distillation, on obtient une huile

qui gagne le fond de l'eau. Je remplace alors la capsule par une autre, et je distille en élevant la température, jusqu'à ce que la naphtaline se condense dans le col de la cornue.

L'huile pesante qu'on obtient pendant la distillation se condense non seulement dans la capsule, mais aussi dans l'alonge, parce que la naphtaline et l'huile pesante qui distillent en même temps, se dissolvent mutuellement à chaud, et forment une substance d'une apparence butyreuse. Il suffit de chauffer légèrement l'alonge pour que la masse condensée coule dans la capsule.

On place le produit dans un lieu froid pendant la nuit, et on le soumet ensuite à la presse. La naphtaline exprimée contient encore de l'huile qu'on obtient en la chauffant avec son poids de vinaigre de bois jusqu'à ce qu'elle entre en fusion. On laisse refroidir, on comprime la naphtaline cristallisée et l'on sature l'acide qui contient la créosote en dissolution, par le sous-carbonate de potasse.

Les huiles pesantes obtenues sont réunies et agitées pendant un quart d'heure avec une demi-once d'acide phosphorique pour vingt onces d'huiles (1). On agite ensuite le mélange avec son volume d'eau, on en sépare l'eau et on rectifie à une chaleur graduée, ayant soin de

---

(1) M. Buchner emploie l'acide sulfurique. Je préfère, avec M. Reichenbach, l'acide phosphorique, parce que l'huile absorbe une certaine quantité d'acide qu'on ne saurait enlever par des lavages à l'eau, et il arrive de là que l'acide sulfurique et l'huile se décomposent mutuellement pendant la rectification, et qu'il se forme de l'acide sulfureux, et à la fin de la rectification, un sulfidehydrique, qui absorbé par l'huile lui donne une odeur désagréable. Le même

séparer l'huile qui surnage l'eau au premier instant de la rectification.

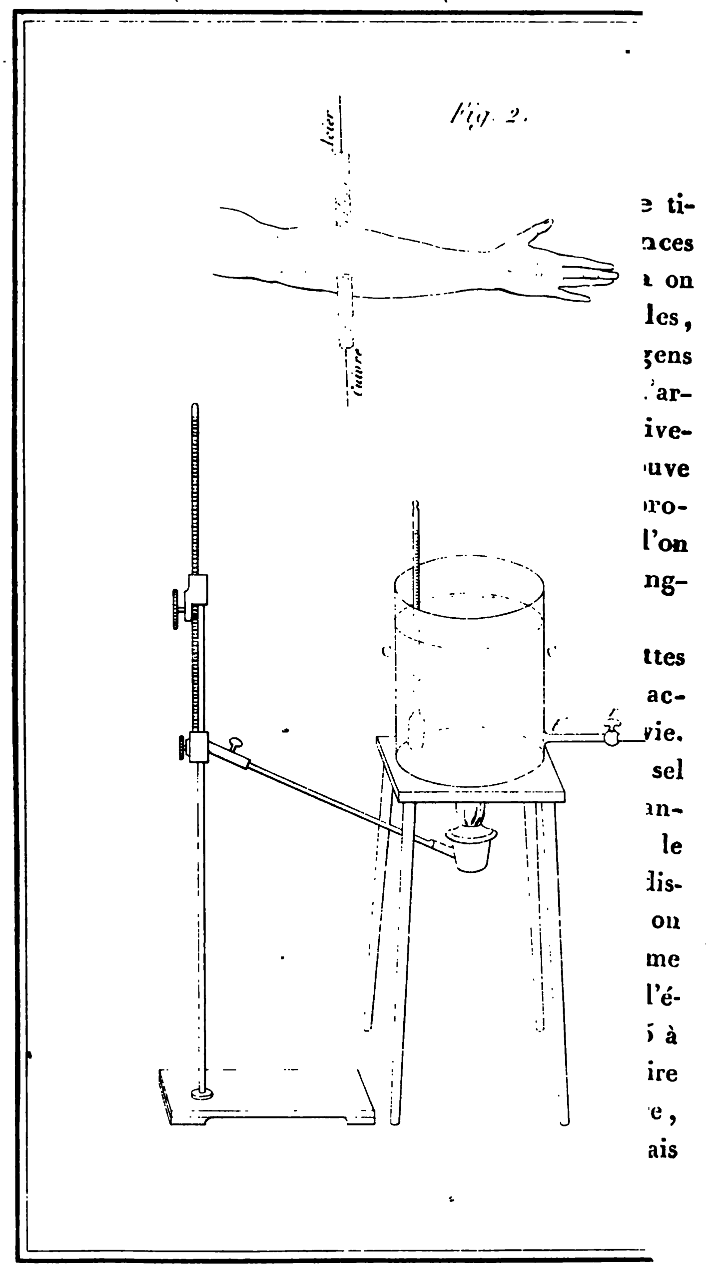
On dissout l'huile rectifiée dans son volume d'une dissolution chaude de potasse caustique de 1,120, on remue pendant une demi-heure et on laisse refroidir. On en sépare l'huile qui surnage et on la traite encore de la même manière par le quart de la solution potassique employée.

On réunit les solutions de potasse, on y ajoute un léger excès d'acide phosphorique étendu, et l'on sépare la créosote libre qui vient nager à la surface. On rectifie de nouveau, on sépare le premier produit qui n'est que de l'eau et on obtient alors la créosote déjà tout-à-fait pure. On la conserve dans de petits flacons, recouverts de papier noir. J'ai obtenu par ce procédé dix gros de créosote par litre de goudron.

---

inconvénient se présente à un plus haut degré quand on sature la solution potassique de créozote par l'acide sulfurique en excès. Non seulement on est obligé de rectifier au moins une fois de plus la créozote qui est colorée en jaune; mais je me suis assuré qu'elle se colore plus promptement lorsque la préparation est achevée.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTRE.		ÉTAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	maxim.	minim.		
1	758,15	+19,9		757,47	+22,3		756,70	+23,2		757,06	+19,6		+23,2	+ 9,5	Serein.	E. S. E.
2	757,73	+23,8		757,68	+24,0		757,64	+26,4		757,90	+21,8		+27,6	+11,0	Pluie.	S.
3	757,68	+22,2		757,50	+24,4		757,95	+25,2		759,26	+18,4		+26,6	+11,0	Nuages clairs.	N. O.
4	759,78	+19,4		758,84	+23,0		757,65	+24,4		756,50	+20,2		+25,4	+12,0	Quelques éclaircies.	N. E.
5	753,38	+24,2		753,70	+26,4		753, 4	+26,6		754,92	+18,6		+28,0	+13,0	Nuageux.	S. O.
6	768,50	+19,6		758,80	+23,1		758,87	+23,0		760,57	+18,4		+25,4	+15,2	Nuageux.	O.
7	761,15	+18,2		761,50	+21,6		760,05	+22,8		759,98	+19,4		+24,5	+12,0	Beau.	N. O. très faib.
8	758,45	+22,6		758,63	+23,8		758,60	+23,6		759,90	+17,6		+25,4	+12,2	Pet. nuages à l'horizon.	S. O.
9	758,42	+22,6		756,60	+26,4		754,93	+27,4		752,97	+20,6		+28,5	+12,8	Nuageux.	S.
10	754,34	+19,2		754,56	+22,1		755,20	+19,4		756,94	+16,2		+24,0	+15 6	Quelques éclaircies.	O.
11	760,28	+17,4		760,35	+18,9		760,28	+20,6		759,80	+17,6		+21,8	+10,0	Nuageux.	O.
12	758,40	+22,2		757,13	+24,4		755,73	+25,4		756,26	+19,0		+26,0	+10,0	Légères vapeurs.	S. E.
13	755,93	+16,0		755,57	+20,6		755,90	+21,0		757,88	+16,2		+21,7	+12,5	Quelques éclaircies.	O.
14	759,11	+17,0		758,56	+21,8		758,37	+20,8		758,13	+17,0		+22,0	+10,0	Très nuageux.	O.
15	755,83	+21,0		754,80	+23,8		753,22	+25,6		753,25	+20,4		+27,0	+10,5	Nuageux.	S. O.
16	754,64	+26,5		754,55	+28,8		754,45	+29,4		755,57	+23,4		+31,0	+12,0	Nuageux.	S.
17	757,82	+21,8		757,33	+26,2		756,60	+29,4		757,42	+23,0		+31,8	+15,3	Légers nuages.	N. O.
18	756,48	+18,9		756,65	+20,2		756,27	+24,6		756,53	+21,8		+24,7	+17,0	Pluie fine.	N. O.
19	759,27	+19,3		759,74	+22,2		759,38	+24,0		760,43	+22,8		+25,0	+15,5	Nuageux.	N. O.
20	761,00	+19,4		760,72	+23,6		759,50	+26,2		759,58	+21,2		+26,8	+12,4	Beau.	N. O.
21	758,17	+23,6		757,12	+29,0		756,07	+31,0		756,38	+26,6		+32,8	+15,2	Beau.	E. N. E.
22	757,80	+27,5		757,76	+31,0		757,37	+32,0		758,46	+27,0		+33,5	+20,0	Petits nuages.	E.
23	759 48	+26,4		758,73	+31,0		758,17	+31,6		758,90	+27,3		+34,0	+20,5	Quelques nuages.	E. N. E.
24	759,80	+25,2		757,94	+30,0		757,30	+31,0		757,40	+26,0		+33,0	+20,5	Légers nuages.	N. E.
25	757,07	+25,1		756,53	+29,6		756,25	+29,8		756,87	+23,8		+31,5	+19,4	Légers nuages.	E.
26	756,75	+22,6		755,87	+26,6		754,90	+28,4		754,90	+23,6		+31,4	+17,0	Beau.	E. fort.
27	756,60	+26,0		756,50	+29,8		756,09	+30,8		757,35	+19,6		+32,5	+17,5	Légers nuages.	S. E.
28	757,85	+23,0		757,23	+26,4		756,57	+26,0		758,10	+19,0		+27,5	+16,8	Nuageux.	N.
29	759,70	+21,6		759,70	+25,0		759,28	+26,7		759,71	+23,4		+28,0	+18,0	Beau.	N. E.
30	760,04	+24,4		759,23	+26,2		758,18	+27,4		757,35	+24,4		+28,8	+16,6	Beau.	N. E.
31	756,62	+23,8		755,87	+27,4		755,16	+28,8		755,67	+23,6		+30,5	+17,0	Nuageux.	N.
1	757,76	+21,2		757,53	+23,7		757,09	+24,2		757,60	+19,1		+25 9	+12,4	Moyennes du 1 au 10.	Pluie en cent.
2	757,88	+20,0		757,54	+23,1		756,97	+24,7		757,48	+20,2		+25,8	+12,5	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 2,220
3	758,17	+24,5		757,50	+28,4		756,84	+29,4		757,37	+24,0		+31,2	+18,0	Moyennes du 21 au 31.	Terrasse, 2,130
	757,94	+21,9		757,52	+25,1		756,96	+26,2		757,48	+21,2		+27,7	+14,4	Moyennes du mois, + 21,1	


Fig. 2.
Acier
Cuivre

1	757,76	+21,2		757,53	+23,7		757,09	+24,2		757,60	+19,1		+25 9	+12,4	Moyennes du 1 au 10.	Pluie en cent.
2	757,88	+20,0		757,54	+23,1		756,97	+24,7		757,48	+20,2		+25,8	+12,5	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 2,220
3	758,17	+24,5		757,80	+28,4		756,84	+29,4		757,37	+24,0		+31,2	+18,0	Moyennes du 21 au 31.	Terrasse, 2,130
	757,94	+21,9		757,52	+25,1		756,96	+26,2		757,48	+21,2		+27,7	+14,4	Moyennes du mois, + 21,1	

Sur la Mise en Couleur des Bijoux d'or;

PAR M. P. BERTHIER.

Mettre les bijoux en couleur c'est en rehausser le titre à la surface, afin de leur donner les diverses nuances ou *couleurs* que le consommateur désire. Pour cela on les soumet à l'action d'agens chimiques convenables, après qu'ils ont été complétement façonnés. Ces agens ont pour effet d'enlever une partie du cuivre et de l'argent que renferme l'alliage, en ne dissolvant relativement que peu d'or, de telle sorte que celui-ci se trouve accumulé dans toutes les parties apparentes, et en proportion plus ou moins grande, à volonté, selon que l'on fait durer le traitement chimique plus ou moins longtemps.

Les fabricans possèdent un grand nombre de recettes pour faire l'opération de la mise en couleur; mais actuellement la suivante est la plus généralement suivie. On mélange ensemble 2 parties de nitre, 1 partie de sel marin et 1 partie d'alun de Rome; on prend une quantité de ce mélange équivalant à environ trois fois le poids des bijoux que l'on a à traiter, on en fait une dissolution très concentrée dans de l'eau bouillante; on plonge les bijoux dans cette dissolution, qu'on nomme *la sauce*, et on les y laisse, toujours à la chaleur de l'ébullition, pendant un laps de temps qui varie de 15 à 25 minutes, selon la nuance qu'on veut leur faire prendre : on les retire, on les lave dans de l'eau claire, et l'opération est terminée. Ils sont alors mats, mais

parfaitement nets, et si l'on veut leur donner de l'éclat, il suffit de les brunir. Leur poids diminue terme moyen de $\frac{1}{16}$.

La sauce enlève aux bijoux du cuivre, de l'argent et une certaine quantité d'or; on la conserve pour en extraire ces métaux. Quand elle a servi elle prend le nom d'*eau de couleur*. On abandonne ces eaux à elles-mêmes jusqu'à ce qu'elles soient devenues limpides, et on recueille séparément un dépôt blanc qui s'y forme, et que l'on désigne sous le nom de *dépôt des eaux de couleur*, et la liqueur surnageante, que l'on appelle *eaux claires*. On ajoute du sulfate de fer aux eaux claires et l'on y plonge des barreaux de fer; il s'y produit un précipité qui contient de l'or, et que l'on nomme *boues noires*.

On ne sépare les eaux claires du dépôt que par simple décantation; aussi ce dépôt contient-il une grande proportion de sels solubles. On a trouvé dans un échantillon :

Eau de mouillage	0,108
Sels solubles........	0,488
Matières insolubles...	0,398
	0,994

La partie insoluble contenait :

Sous-alun..............	0,718
Protochlorure de cuivre ...	0,050
Chlorure d'argent	0,085
Oxide de fer mélangé......	0,140
Or métallique	0,00776
	1,00076

L'or y était mélangé en très petites particules ayant l'éclat métallique.

Les boues noires sont aussi fort imprégnées de sels. On y a trouvé :

Eau de mouillage....	0,131
Sels solubles........	0,445
Matières insolubles...	0,418
	0,994

et les matières insolubles se composaient de

Oxide de fer........	0,6400
Oxide de cuivre.....	0,2600
Or métallique	0,0508
Argent métallique...	0,0112
	0,9620

Le cuivre d'abord précipité à l'état métallique par le fer s'était ensuite réoxidé en totalité spontanément. Ces matières essayées avec 20 parties de litharge et 0,03 de charbon fondent très bien et donnent un culot de plomb qui par coupellation laisse 0,060 d'argent aurifère. En refondant les scories avec 20 parties de litharge et 0,2 de charbon, on obtient un culot qui laisse encore à la coupellation 0, 002 d'or argentifère.

Les essayeurs fondent les boues noires avec un mélange de potasse perlasse et de borax pour en extraire l'or et l'argent.

Je me suis procuré une *eau de couleur* qui avait servi à traiter des bijoux, mais dont on n'avait rien séparé et qu'on s'était contenté de mêler avec l'eau pure employée

pour laver les bijoux. J'ai d'abord décanté la liqueur et ensuite j'ai lavé complétement le dépôt, ce qui a été long et a exigé beaucoup d'eau. La liqueur décantée, réunie aux eaux de lavage, a été concentrée et mise à cristalliser par refroidissement; l'eau mère a été rapprochée et mise encore à cristalliser, puis on a lavé les sels avec de l'alcool faible et on a évaporé les dernières eaux mères, qui étaient d'un jaune verdâtre, ainsi que les liqueurs alcooliques; le résidu salin a pesé $4^{gr} \frac{1}{2}$. On l'a fondu avec 10^{gr} de flux noir et 5^{gr} de borax, et il a produit un petit bouton d'or pesant $0^{g},20$ et qui était allié de $0^{g},03$ de cuivre et d'une trace d'argent. La masse saline lavée à l'alcool était parfaitement blanche et ne contenait pas de traces de substances métalliques.

Les matières insolubles bien lavées étaient visqueuses et blanches, mais elles étaient mélangées de quelques débris de charbon et de grains de sable.

Chauffées avec 5 parties de litharge et 1,50 de charbon, elles se sont très bien fondues et ont donné 0,25 de plomb qui ont laissé à la coupellation 0,0824 d'un alliage d'or et d'argent de couleur blanche. En les traitant par l'acide muriatique, il reste un résidu qui pèse 0,146 et duquel le carbonate d'ammoniaque enlève 0,070 de chlorure d'argent; la partie non dissoute, réduite à 0,076, donne à l'essai 0,040 d'or contenant 0,003 d'argent.

Par une forte calcination ces matières perdent 0,46 de leur poids et restent pulvérulentes : cette perte représente l'eau, l'acide sulfurique combiné avec l'alumine, le charbon et environ 0,01 de chlorure d'argent. En faisant digérer le résidu avec de l'eau bouillante, on

en sépare 0,09 de sulfate de potasse. L'analyse complète donne :

Sulfate de potasse	0,090	sous-alun.
Acide sulfurique	0,170	
Alumine	0,335	
Or	0,037	
Chlorure d'argent	0,070	
Oxichlorure de cuivre, sable	0,076	
Eau et charbon	0,222	
	1,000	

D'après cela le sous-sulfate d'alumine, qui dans ces matières est combiné avec le sulfate de potasse pour constituer le sous-alun, est composé de

Alumine...............	0,6635	— 100
Acide sulfurique......	0,3365	— 50,7

Or le sous-sulfate $\dddot{A}^3 \dddot{S}^2$ contiendrait :

Alumine..............	0,658	— 100
Acide sulfurique.......	0,342	— 52

C'est donc bien évidemment ce sel qui se trouve dans le sous-alun. Les 0,090 de sulfate de potasse avec lesquels il est combiné contiennent 0,0405 d'acide sulfurique, ou bien le quart de ce qu'en renferme le sous-sulfate d'alumine ; le sous-alun doit donc avoir une composition représentée par la formule $2\dddot{A}^3 \dddot{S}^2 + \dot{K}\dddot{S}$. Quant à l'eau, il est probable qu'il y en a 12 atomes.

Lorsqu'on fait digérer avec de l'ammoniaque caustique les matières insolubles desséchées, le chlorure d'ar-

gent se dissout et le sous-alun est décomposé pour la plus grande partie ; en évaporant, le chlorure d'argent se dépose, puis quand la dissolution se trouve rapprochée jusqu'à un certain point, il s'y forme par refroidissement des cristaux octaédriques d'alun ordinaire. Ce résultat provient évidemment de ce que l'alumine se dissout en quantité notable dans l'ammoniaque caustique.

La composition du dépôt des eaux de couleur fait voir que dans l'action que le mélange des sels exerce sur l'alliage plongé dans la *sauce* bouillante, l'alun est décomposé et qu'il abandonne du sulfate de potasse et une grande partie de son acide sulfurique pour se transformer en un sous-sel double insoluble très basique. L'acide sulfurique que perd l'alun lui est enlevé par la potasse du nitre et par le sodium du sel marin, amené à l'état de soude par l'acide nitrique mis en liberté ; il se dégage du gaz nitreux et du chlore qui se comportent à l'égard des métaux comme le ferait de l'eau régale, c'est-à-dire qu'ils les transforment en chlorures. Deux causes concourent simultanément à la production de cet effet, savoir la tendance qu'a l'alun à se changer en sous-sel, et la tendance qu'ont les nitrates à oxider la base des chlorures, en se décomposant eux-mêmes. Chacune de ces causes, agissant isolément, serait incapable de produire aucun résultat : en effet l'alun n'est pas décomposé lorsqu'on fait bouillir ses dissolutions concentrées, soit avec du nitre, soit avec du sel marin ; et l'on peut tenir en pleine fusion dans un creuset d'argent un mélange de nitre et de sel marin, sans qu'il y ait le plus léger degagement de gaz ; mais si l'on chauffe jusqu'à l'ébullition une dissolution d'un mélange de nitre, de sel marin

et d'alun, au moment où la liqueur se trouve concentrée presque au point de cristalliser, il s'en dégage du gaz nitreux et du chlore, et il s'y fait un dépôt blanc que l'eau ne peut plus redissoudre et qui n'est autre chose qu'un sous-sel double aluminique. On voit d'après cela que la présence des métaux n'est pas une circonstance indispensable pour que les trois sels se décomposent réciproquement; mais néanmoins il est certain qu'ils accélèrent cette décomposition, à raison de la grande affinité qu'ils ont pour le chlore.

Si dans l'opération de la mise en couleur il ne s'agissait que d'attaquer partiellement l'alliage de manière à enrichir celui-ci en or, on pourrait se servir tout simplement d'eau régale suffisamment affaiblie ; mais il faut encore que l'objet sorte parfaitement net de la sauce, sans qu'il soit nécessaire de le frotter, afin de pouvoir lui laisser l'aspect mat si on le désire; or l'eau régale le couvrirait d'une pellicule de chlorure d'argent qu'on ne pourrait en détacher sans l'endommager : le sel marin que l'on emploie a pour effet de dissoudre cette croûte; mais comme il faut pour cela qu'il soit à l'état de dissolution concentrée et bouillante, il serait probablement difficile de maîtriser l'action de l'eau régale quelque faible qu'elle fût. De l'acide sulfurique ajouté à un mélange de nitre et de sel marin serait certainement propre à donner la couleur aux alliages d'or sans les ternir et sans les couvrir de chlorure d'argent; mais son action serait prompte et vive, et il est probable que si l'on ne s'en sert pas, c'est qu'il faudrait prendre des soins trop minutieux pour obtenir tel ou tel ton de couleur à volonté; et pour éviter que le déchet ne dépasse pas le taux minimum au-

quel il peut être réduit. On a obvié à tous ces inconvéniens au moyen du mélange salin dont les bijoutiers font usage : et il est digne de remarque que l'on soit parvenu par simple tâtonnement à découvrir une combinaison complexe qui soit si bien entendue et qui remplisse aussi bien son objet.

Pour bien se rendre compte de la manière d'agir des eaux de couleur, il est nécessaire d'examiner comment elles se comportent avec chacun des trois métaux qui entrent dans les alliages que l'on façonne en bijoux, pris isolément. Voici ce que j'ai constaté :

L'eau de couleur concentrée dissout isément l'or à la chaleur de l'ébullition, le métal reste dans la liqueur à l'état de chlorure et il se fait un dépôt de sous-alun.

L'argent est attaqué plus fortement encore et converti en chlorure; et si la proportion du sel marin est suffisante, ce chlorure se dissout comme l'or ; mais par le refroidissement il s'en sépare une partie, et si l'on étend la liqueur de beaucoup d'eau, le reste se précipite et la dissolution n'en retient plus que des traces insignifiantes.

Le cuivre métallique plongé dans l'eau de couleur bouillante, perd promptement son éclat, devient d'un rouge mat, et il s'en dissout une grande quantité sans qu'il se dépose autre chose que du sous-alun. La liqueur est brunâtre, tout le cuivre qu'elle tient en dissolution s'y trouve à l'état de protochlorure; elle ne se trouble ni par refroidissement ni par addition d'eau; mais lorsqu'on la laisse exposée à l'air, elle verdit promptement, il s'y forme un dépôt vert d'oxichlorure de cuivre, et au bout de peu de temps la portion du métal qui y reste s'y trouve en totalité à l'état de deutochlorure.

On conçoit très bien maintenant de quelle manière l'eau de couleur agit sur l'alliage des bijoux ; elle attaque les trois métaux dont se compose cet alliage, mais inégalement, et elle dissout proportionnellement une quantité beaucoup plus grande de cuivre et d'argent qu'elle ne dissout d'or dont les affinités sont très faibles ; il est même probable que la portion de ce métal que l'on trouve dans la sauce, après la mise en couleur, provient des aspérités aiguës et des arêtes tranchantes, qui, à cause de leur forme, se trouvent attaquées profondément ou même enlevées complétement. Mais ce qui fait le principal mérite de ce mélange salin, c'est précisément sa faiblesse comme agent chimique. En effet, pour qu'il puisse attaquer les métaux, il faut qu'il soit en dissolution concentrée, et encore ces dissolutions sont-elles sans effet à froid et n'agissent-elles que lentement et peu vivement, même à la chaleur de l'ébullition. A raison de ces propriétés on peut donc, à l'aide du mélange des trois sels, attaquer les alliages plus ou moins profondément, sans courir la chance de dépasser le terme voulu et d'éprouver de trop grands déchets : et en même temps on parvient très aisément et à volonté, à produire telle ou telle nuance de couleur, en réglant convenablement la durée de l'opération. Toute action corrosive cesse aussitôt qu'on retire les bijoux de la sauce, ou dès que celle-ci est refroidie de quelques degrés au dessous de la température d'ébullition.

Quand on abandonne l'eau de couleur à elle-même après qu'on en a retiré les bijoux, qu'on décante la liqueur qui surnage le dépôt, et qu'on lave ce dépôt une ou deux fois avec une petite quantité d'eau pure, on a des

eaux claires qui renferment à peu près tout l'or et qui contiennent en outre beaucoup de cuivre et une quantité très notable de chlorure d'argent; mais la plus grande partie de celui-ci, s'étant séparée de la dissolution pendant le refroidissement ou par l'effet de l'addition de l'eau, se retrouve dans le dépôt de sous-alun. Si avant d'opérer la décantation, on ajoutait de suite beaucoup d'eau à la sauce, il ne resterait que des traces d'argent dans les eaux claires; et au contraire, si le lavage du dépôt était mieux fait que cela n'arrive ordinairement, elles renfermeraient à peu près la totalité de l'or. Mais pour que ce métal reste tout entier dans la dissolution il est indispensable d'éviter avec le plus grand soin le contact ou le mélange des matières organiques qui le réduisent et le précipitent avec une grande facilité.

Le traitement des eaux de couleur des bijoutiers pour en extraire l'or et l'argent, tel qu'on le pratique généralement, est évidemment très mal entendu : car il est compliqué et il ne donne pour résultat que de l'or allié d'argent et de l'ragent allié d'or, tandis que sous le rapport de l'économie il est essentiel d'obtenir ces deux métaux aussi complétement isolés l'un de l'autre qu'il est possible. Le meilleur mode de traitement consisterait à étendre immédiatement d'une quantité d'eau, bien limpide, suffisante pour qu'il ne reste pas sensiblement de chlorure d'argent dans la liqueur; puis à y ajouter de l'acide sulfurique ou de l'acide muriatique pour redissoudre le sous-alun et le chlorure de cuivre, et en telle proportion, que la liqueur restât très sensiblement acide; à bien laver le résidu qui ne se composerait plus que de chlorure d'argent mêlé de sable; à réduire ce résidu en le fondant

soit avec du carbonate de soude, soit avec de la chaux etc., et enfin à précipiter l'or tenu en dissolution dans les *eaux claires* au moyen du sulfate de fer, ou au moyen de l'acide oxalique ou des oxalates alcalins que l'on trouve actuellement à très bas prix dans le commerce; mais dans tous les cas il faut éviter de se servir de fer métallique qui précipite le cuivre en même temps que l'or.

L'alun n'est pas la seule substance qui puisse déterminer la décomposition réciproque du nitre et du sel marin, et leur donner la faculté de chlorurer les métaux. Tous les sels solubles qui renferment des bases faibles sont dans le même cas : ainsi le sulfate de peroxide de fer neutre mêlé avec du nitre et du sel marin attaque très bien les alliages d'or, mais il faut pour cela, comme lorsqu'on emploie l'alun, que la dissolution saline soit saturée et qu'on la fasse chauffer jusqu'à l'ébullition : pendant que l'opération marche il se fait un dépôt ocreux de sous-sulfate de fer. Le sulfate simple d'alumine se comporterait de la même manière que le sulfate de peroxide de fer. Les sels neutres, le sulfate de magnésie, le fulfate de cuivre, le sulfate de protoxide de fer, par exemple, sont incapables de produire le même effet, parce que la puissance des bases qu'ils renferment s'oppose à ce qu'il se forme des sous-sels dans une telle circonstance. Enfin le bisulfate de potasse bien pur, quoiqu'ayant une réaction très acide, ne peut pas non plus être employé pour opérer la dissolution des métaux : son action est absolument nulle, même quand les liqueurs salines sont concentrées jusqu'au point de cristalliser et qu'on les tient en pleine ébullition : c'est évidemment la grande force basique de la potasse qui est cause de cette nullité d'action.

Expériences chimiques sur le Suc gastrique;

PAR M. HENRI BRACONNOT,
Correspondant de l'Institut.

Le suc gastrique, qui a donné lieu à tant de controverses depuis les recherches de Spallanzani, a fixé, dans ces derniers temps, l'attention de très habiles chimistes, et cependant on ne paraît pas encore être bien d'accord sur la véritable composition d'un fluide aussi important. Prout annonça le fait remarquable, que la saveur aigre de ce suc n'est uniquement due qu'à l'acide hydrochlorique, opinion contestée par MM. Chevreul, Leuret et Lassaigne, qui ne virent dans cet acide libre que de l'acide lactique. Graves prétendit aussi avoir reconnu ce dernier dans le liquide vomi par une femme affectée de dyspepsie. D'un autre côté, MM. Tiedmann et Gmelin, par suite de leurs nombreuses investigations, confirmèrent en partie les observations de Prout; mais comme il restait encore des doutes à cet égard, M. Blondelot, médecin à Nancy, qui s'occupe en ce moment de recherches sur la digestion, m'a remis du suc gastrique, en me priant de l'examiner. Il l'avait obtenu en faisant avaler des éponges à des chiens, et en les retirant après les avoir laissé séjourner pendant deux heures dans l'estomac de ces animaux à jeun.

Ce liquide, filtré pour le séparer du mucus, était encore un peu trouble, mais presque incolore comme de

l'eau. Je lui ai trouvé une saveur tout à la fois acide, âcre, salée et astringente. Cette astriction me parut même assez marquée pour me déterminer à verser dans ce suc une dissolution de gélatine, qui n'y produisit aucun précipité; mais, avec le cyanure ferroso-potassique, la liqueur se colora en bleu verdâtre, et bientôt après il se rassembla un précipité de bleu de Prusse. L'infusion de noix de galle y a produit un précipité blanc, mais en s'agglomérant, il a pris, au bout de quelques jours, une couleur grise. Il résulte de ces épreuves, que la saveur astringente que j'ai reconnue au suc gastrique est due à la présence d'un sel de fer peroxidé, ce qui m'a paru assez singulier pour supposer que le liquide sur lequel j'opérais n'avait pas été recueilli avec tous les soins convenables, et que le sel de fer qu'il contenait pouvait provenir, soit des éponges d'où on l'avait exprimé, ou d'une autre source inconnue; cependant on m'a procuré de nouveau suc gastrique d'un autre chien, et j'ai obtenu un semblable résultat qu'avec le premier. On ne peut point d'ailleurs attribuer la production de ce précipité de bleu de Prusse, à la réaction de l'acide libre du suc gastrique sur le prussiate ferruré de potasse, car celui-ci, versé dans de l'eau légèrement acidulée par l'acide hydrochlorique, n'a point donné naissance à un précipité.

Le suc gastrique, abandonné pendant long-temps à une douce température, ne m'a paru éprouver aucune altération. Le même suc, soumis à la distillation au bain-marie, jusqu'à ce qu'il soit réduit en consistance syrupeuse, ne m'a fourni que de l'eau ayant une odeur de chenil, ne rougissant en aucune manière le tournesol;

mais en prolongeant l'action de la chaleur, il a passé un produit acide, dans lequel je n'ai pu reconnaître l'acide acétique; saturé avec du carbonate de baryte, il a fourni, par l'évaporation, du chlorure de baryum cristallisé, dans la solution duquel le nitrate d'argent a produit un précipité caséiforme abondant. Une portion du même suc ainsi réduit, évaporée davantage dans une capsule, à une chaleur ménagée, a répandu des vapeurs pénétrantes d'acide hydrochlorique, et il est resté une matière encore très acide et colorée, sans doute par la réaction de l'acide hydrochlorique sur la matière animale; le résidu, en grande partie desséché, attirait l'humidité de l'air. Exposé à une plus haute température, dans la même capsule couverte d'un disque de verre refroidi, le dégagement d'acide hydrochlorique a continué, et aussitôt qu'il a cessé de se manifester, il s'est formé un sublimé blanc d'hydrochlorate d'ammoniaque. Le résidu, exposé à une chaleur rouge, a laissé un charbon, lequel, lavé et incinéré, a fourni une cendre rougeâtre, soluble sans effervescence dans l'acide hydrochlorique, qui contenait une quantité remarquable de peroxide de fer et du phosphate de chaux. Les eaux de lavages du charbon réunies ne rappelaient point sensiblement au bleu le papier rougi par le tournesol. L'eau de chaux n'y a produit aucun trouble, ce qui prouve l'absence des phosphates solubles. Ces eaux de lavages ont fourni, par l'évaporation, des cristaux cubiques de chlorure de sodium, et une eau mère incristallisable, qui était du chlorure de calcium. MM. Tiedmann et Gmelin ont à la vérité trouvé ce sel dans le suc gastrique d'un chien; mais ils en ont attribué l'origine aux pierres calcaires qu'ils

avaient fait avaler à cet animal, tandis que sa présence est indépendante de cette circonstance.

Action de l'éther sur le résidu fourni par l'évaporation du suc gastrique.

A l'effet d'isoler l'acide libre contenu dans le suc gastrique, celui-ci, évaporé en consistance de sirop à une douce chaleur, a été agité à différentes reprises avec de l'éther qui en a dissous une partie.

Les liqueurs éthérées, réunies et évaporées, ont laissé un résidu syrupeux, légèrement coloré, d'une saveur très acide, acerbe et âcre. Délayé dans l'eau, il s'est troublé, en abandonnant une huile incolore, d'une saveur âcre et poivrée. Cette huile rougit le tournesol, et paraît se dissoudre dans une suffisante quantité d'eau chaude, mais la liqueur se trouble en refroidissant. Au reste, cette huile âcre m'a paru avoir beaucoup d'analogie avec celle qui communique de l'âcreté à certains fromages passés, et que j'ai aussi obtenue en abandonnant le caillé à la fermentation putride (1). Pour m'assurer si ce résidu éthéré, acide, ainsi privé par l'eau de l'huile âcre, autant qu'il était possible, renfermait de l'acide lactique, il me parut que le moyen le plus simple et le plus direct pour mettre en évidence cet acide, était de choisir une base avec laquelle il formât un sel cristallisable, peu soluble. J'ai, en conséquence, donné la préférence à l'oxide de zinc, qui, à l'aide d'une douce chaleur, s'est dissout dans cette liqueur acide; mais, par

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, tome XXXVI, p. 169.

l'évaporation, elle a fourni un résidu déliquescent, qui n'a donné aucun indice de lactate de zinc, et cependant, ce sel exige pour se dissoudre, ainsi que je l'ai reconnu, plus de cinquante parties d'eau, à la température de $15^\circ + 0$ R. Ce résidu déliquescent ne contenait en effet que du chlorure de zinc, une matière animale et une petite quantité d'huile âcre.

Action de l'alcool anhydre sur la portion de l'extrait du suc gastrique insoluble dans l'éther.

Cette portion du suc gastrique, mise en digestion, à une douce chaleur, avec de l'alcool anhydre, s'y est dissoute en grande partie. La liqueur a fourni, par l'évaporation, un résidu syrupeux encore très acide. Une portion de celui-ci étant exposée à une médiocre chaleur, dans un appareil convenable, a fourni de l'acide hydrochlorique, et bientôt après, en élevant la température, il s'est formé un sublimé de sel ammoniac; mais je n'ai pu obtenir ce sel de l'extrait alcoolique par la voie de la cristallisation, comme l'ont indiqué MM. Leuret et Lassaigne. Au reste, le résidu de cette distillation, après avoir été chauffé au rouge, a laissé une quantité remarquable de chlorure de calcium. Le même résidu syrupeux alcoolique retenait la presque totalité de la matière animale contenue dans le suc gastrique. Il attirait l'humidité de l'air, en raison du chlorure de calcium qu'il contenait. Il était d'ailleurs précipité par le sublimé corrosif, par le sulfate de fer peroxidé et par les sels de cuivre, ainsi que l'ont constaté MM. Tiedmann et Gmelin; mais l'infusion de noix de galle n'y a produit aucun trouble,

ce qui m'a paru ne pouvoir être attribué qu'à la présence de l'acide hydrochlorique libre. En effet, lorsqu'on fait évaporer totalement celui-ci, par une dessiccation complète de l'extrait alcoolique, il donne, avec l'infusion de noix de galle, un précipité très soluble dans les acides affaiblis et même dans un léger excès du précipitant. On peut rendre pareillement la matière animale susceptible d'être précipitée par le même réactif, en saturant l'acide libre par un alcali. MM. Tiedmann et Gmelin regardent comme identique à l'extrait de viande, la matière que le suc gastrique desséché fournit à l'alcool; cependant elle semble offrir de notables différences, puisque la saveur n'est point la même. Lorsqu'on la chauffe un peu fortement, elle bouillonne et répand à la vérité une odeur de pain brûlé, mais rien de plus, tandis que l'extrait de viande, traité de la même manière, exhale, comme on le sait, une odeur d'urine extrêmement prononcée.

J'ai d'ailleurs reconnu que l'alcool anhydre, appliqué au suc gastrique réduit en consistance de sirop, et préalablement traité par l'éther, lui avait enlevé deux substances animales, qui paraissent bien distinctes, car l'une est précipitée par les alcalis, par le sulfate de fer peroxidé, par le nitrate de cuivre, tandis que l'autre n'est point troublée par ces réactifs; mais comme elles étaient masquées par beaucoup d'autres substances étrangères, je n'ai pu réussir à les isoler complétement, surtout avec la petite quantité de matière dont je pouvais disposer. Aussi, je me suis borné à l'essai suivant. Dans une portion de l'extrait alcoolique dont il s'agit, j'ai versé un léger excès d'eau de chaux, qui y a produit un

dépôt floconneux, brunâtre, contenant en effet la matière animale précipitable par les alcalis, le sulfate de fer peroxidé et le nitrate de cuivre, tandis que l'autre matière animale est restée en dissolution. Le dépôt formé par l'eau de chaux était en trop petite quantité pour le soumettre à des essais variés. Chauffé au rouge sur une lame de platine, il s'est charbonné, puis il a laissé un résidu blanchâtre, soluble dans un léger excès d'acide hydrochlorique. Cette liqueur n'était point troublée par l'ammoniaque, mais la potasse en a précipité un peu de magnésie. Cette terre, qui sans doute était unie à l'acide hydrochlorique dans le suc gastrique, a donc été précipitée en même temps que la matière animale dont il s'agit, laquelle n'est soluble dans l'eau et dans l'alcool que par un excès d'acide.

Le liquide, séparé du précipité brunâtre dont je viens de parler, contenait l'autre matière animale qui était plus abondante que la première. Le sulfate de fer peroxidé, le nitrate de cuivre, n'ont produit aucun changement dans ce liquide préalablement saturé d'acide aé-tique. Le sublimé corrosif y forme un précipité blanc. L'infusion de noix de galle y a produit un précipité floconneux, blanchâtre, abondant, lequel a diminué peu à peu de volume, en s'agglutinant en une matière brunâtre, demi-fluide et visqueuse, précisément comme la combinaison du tannin avec la gélatine. Il se pourrait, en effet, que la matière animale dont il est question, ne fût que de la gélatine, modifiée peut-être par l'acide hydrochlorique. Ce qu'il y a de certain, c'est que MM. Prevot et Leroyer prétendent avoir trouvé dans le contenu de l'estomac des brebis une grande quantité de

gélatine, qu'ils caractérisent principalement par le précipité particulier qu'elle donne avec le chlore.

On vient de voir que l'éther n'avait enlevé au suc gastrique, réduit en consistance de sirop, qu'une portion de son acide hydrochlorique libre, et que l'extrait soluble dans l'alcool anhydre en retenait encore une quantité notable. Afin de m'assurer s'il retenait aussi de l'acide lactique, ce qui me restait de cet extrait a été chauffé avec de l'eau et de l'oxide de zinc, et à mesure que le liquide acide s'est saturé, la matière animale, insoluble par elle-même, s'est précipitée en flocons brunâtres, facilement solubles dans les acides affaiblis. La liqueur, séparée du dépôt, était en grande partie décolorée. Elle a fourni, par l'évaporation, un résidu déliquescent, contenant du chlorure de zinc, mais dans lequel je n'ai pu reconnaître aucun vestige de lactate de zinc, même après la destruction partielle de la matière animale par une légère torréfaction. Au surplus, ce muriate de zinc, décomposé par l'hydrate de chaux, a donné du chlorure de calcium, lequel, exposé à une haute température, s'est redissous entièrement dans l'eau, sans laisser d'indices de carbonate de chaux. D'où je conclus que l'acide libre, retenu par l'extrait alcoolique, n'était encore que de l'acide hydrochlorique.

Examen du résidu de l'extrait du suc gastrique, épuisé par l'éther et par l'alcool anhydre.

Ce résidu, agité avec de l'alcool à 22°, s'y est dissous, à l'exception d'une petite quantité de matière, laquelle, lavée sur un filtre avec de l'alcool affaibli, a laissé du

mucus. Celui-ci a fourni à l'eau une si petite quantité de matière soluble, qu'à peine il m'a été possible de l'apprécier; c'était sans doute la substance que MM. Tiedmann et Gmelin ont comparée à la ptyaline.

Le mucus, ainsi lavé par l'eau, a donné, après son incinération, un résidu jaunâtre, formé de phosphate de chaux et d'un peu d'oxide de fer.

L'alcool à 22°, avec lequel on a agité le résidu désigné ci-dessus, a fourni, par l'évaporation, une masse cristalline, assez considérable, rougissant encore un peu le tournesol. Elle était formée presque entièrement de chlorure de sodium, d'une petite quantité de matière animale, qui avait échappé à l'alcool anhydre, et de quelques traces de phosphate de chaux et de chlorure de potassium.

En résumé, le suc gastrique dont il s'agit, contenait les matières suivantes :

1° Acide hydrochlorique libre, en quantité remarquable;
2° Hydrochlorate d'ammoniaque;
3° Chlorure de sodium, en assez grande quantité;
4° Chlorure de calcium;
5° Chlorure de fer;
6° Chlorure de potassium, des traces;
7° Chlorure de magnésium;
8° Huile incolore, d'une saveur âcre;
9° Matière animale, soluble dans l'eau et dans l'alcool, en quantité assez considérable;
10° Matière animale, soluble dans les acides affaiblis;
11° Matière animale, soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool (matière salivaire Gmelin);

12° Mucus;

13° Phosphate de chaux.

Les résultats que je viens de présenter ne permettent pas de douter que l'estomac, lorsqu'il est stimulé par des corps étrangers ou par des alimens, a la propriété remarquable de sécréter une grande quantité d'acide hydrochlorique libre, ce qui confirme les observations de Prout et de MM. Tiedmann et Gmelin, et prouve en même temps que Spallanzani avait de bonnes raisons pour attribuer au suc gastrique des qualités éminemment antiseptiques et dissolvantes, quoiqu'il en ignorât la cause. En effet, ce célèbre observateur s'assura que des os renfermés dans des tubes, et qu'il fit avaler à des faucons, à des chouettes, à des couleuvres, etc., s'y dissolvent sans ramollissement, feuillet par feuillet, jusqu'à ce que le suc gastrique, arrivant peu à peu au dernier feuillet, le fasse disparaître comme les autres, ce qui s'explique sans la moindre difficulté, par la présence de l'acide hydrochlorique libre dans le suc gastrique. Cependant, il ne paraît pas que ce dernier opère toujours une véritable dissolution des alimens, comme l'ont pensé beaucoup de physiologistes, et en dernier lieu MM. Tiedmann et Gmelin; car M. Blondelot m'a fait voir des digestions artificielles qu'il a produites, à la température humaine, dans des tubes de verre, avec des morceaux de viande et du suc gastrique, ou même tout simplement avec de l'eau légèrement aiguisée avec de l'acide hydrochlorique. Dans l'un ou l'autre cas, la chair musculaire avait conservé sa forme et sa texture fibreuse primitive; mais, par le plus léger mouvement, elle se divisait en une bouillie insoluble, parfaitement

homogène et semblable au chyme produit dans l'estomac. Ce n'était donc qu'une simple dilution, pour me servir de l'expression de MM. Leuret et Lassaigne.

D'après la nature connue du suc gastrique, il n'est pas aussi facile de se rendre compte comment un grenat que Spallanzani fit avaler à un pigeon, fut privé de sa forme. On comprendra encore moins que du cristal de roche et de l'agathe, renfermés dans des tubes que Brugnatelli laissa séjourner dans l'estomac de dindons, furent tellement attaqués, qu'ils perdirent douze à quatorze grains de leur poids.

Au reste, cette observation mérite d'être répétée. Si elle se confirme, il faudra bien admettre que le suc gastrique des gallinacées contient aussi de l'acide hydrofluorique.

Nancy, le 16 Juillet 1835.

Recherches de Chimie organique;

Par V. Regnault.

M. Félix Darcet a présenté dernièrement à l'Académie ses analyses des hydrocarbures de brôme et d'iode. J'étais occupé depuis long-temps à étudier l'action de l'hydrogène bicarboné sur les gazolites, et j'avais terminé mes analyses des hydrocarbures de brôme et d'iode, lorsque parut le travail de M. Darcet. Ces analyses viennent confirmer les résultats obtenus par ce

chimiste. Je les donne ici, ainsi que plusieurs réactions remarquables qui n'avaient pas encore été observées.

Hydrocarbure de brôme.

J'ai préparé l'hydrocarbure de brôme, en faisant tomber goutte à goutte du brôme dans un courant d'hydrogène bicarboné; le brôme se décolore presque instantanément, et se change en un liquide éthéré, qui est l'hydrocarbure de brôme. L'hydrogène carboné était préparé avec un mélange de 1 partie d'alcool et de 6 p. d'acide sulfurique concentré; il traversait d'abord de l'acide sulfurique concentré, puis une dissolution concentrée de potasse. On a constamment observé un dégagement d'acide hydrobrômique. La liqueur ainsi obtenue a été lavée à l'eau alcaline, puis distillée plusieurs fois alternativement avec de l'acide sulfurique et de la baryte caustique. Aux premières distillations avec l'acide sulfurique, cet acide noircit beaucoup; aux dernières, il resta presque incolore.

Ainsi purifié, l'hydrocarbure de brôme, se présente à l'état d'un liquide incolore, très fluide, d'une saveur sucrée, d'une odeur éthérée agréable, analogue à celle de la liqueur des Hollandais. Il tache le papier; mais ces taches disparaissent en très peu de temps. Sa densité a été trouvée de 2,164 à 21°. Il bout à 129°,5, sous la pression de 762 millim. Soumis à un froid de — 12 à — 15°, il se congèle en une masse cristalline blanche, ressemblant au camphre.

L'analyse a été faite avec les précautions que j'ai indiquées pour la liqueur des Hollandais, en laissant

refroidir l'oxide de cuivre dans un espace privé d'humidité.

I. 1gr,409 de liqueur ont donné 0,281 d'eau et 0,657 d'acide carbonique.

II. 0,903 ont donné 0,179 d'eau et 0,415 d'acide carbonique.

D'où l'on déduit :

	I.	II.
Hydrogène....	2,216	2,203
Carbone......	12,893	12,708
Brôme........	84,891	85,089
	100,000	100,000

Ces nombres conduisent à la formule $C\ H^2\ Br$, qui donne :

			Pour cent.
1 at.	carbone......	76,437	13,223
2	hydrogène....	12,479	2,159
1	brôme.......	489,150	84,618
		578,066	100,000

La densité de sa vapeur serait, par le calcul, en admettant la même condensation que pour l'hydrocarbure de chlore,

1 vol.	carbone.......	0,84279
2	hydrogène.....	0,13760
1	brôme........	5,39337
		6,37376

J'ai cherché cette densité par l'expérience. Voici les résultats de l'opération :

Excès du poids dn ballon plein de vapeur sur le poids du ballon plein d'air sec........	0gr,747
Température des pesées..................	23°
Pression atmosphérique..................	763mm
Température de la vapeur 181°,5 du thermomètre à mercure = du thermomètre à air..	178°,8
Baromètre..............................	763mm
Volume du ballon à 23°..................	262cc
Air restant avec la vapeur à 23°	41cc

Poids du litre de la vapeur..	8gr,426
Densité de la vapeur	6 ,485

L'hydrocarbure de brôme est au moins aussi stable que celui de chlore; l'acide sulfurique ne le décompose pas sensiblement; la potasse ne le décompose pas, à moins qu'elle ne soit dissoute dans l'alcool. Dans ce dernier cas, elle donne une nouvelle substance gazeuse, analogue à celle que donne la liqueur des Hollandais.

Le potassium le décompose même à froid; si l'on chauffe, le potassium s'enflamme.

Le brôme n'exerce pas d'action sensible, même au soleil. J'ai laissé pendant plus d'un mois de l'hydrocarbure de brôme exposé au soleil, avec un grand excès de brôme, et je n'ai pas observé de décomposition.

Le chlore n'a pas non plus d'action à la lumière diffuse; au soleil, il y a action lente; la liqueur jaunit, il se dégage des vapeurs acides, mais je n'ai pas obtenu de chlorure solide de carbone.

Brômure d'aldéhydène.

Si l'on mêle ensemble de l'hydrocarbure de brôme dissous dans l'alcool avec une dissolution concentrée de potasse caustique dans l'alcool, on voit se former un précipité blanc et la liqueur entrer en ébullition, en manifestant une odeur particulière : si l'on maintient le mélange à une température de 30 à 40°, il distille un gaz d'une odeur éthérée alliacée. Cette substance, à laquelle je donnerai le nom de brômure d'aldéhydène, par les raisons que j'exposerai plus tard, est semblable à celle que j'ai obtenue avec la liqueur des Hollandais, dans les mêmes circonstances. Pour purifier ce gaz, et lui enlever les vapeurs d'alcool qu'il contient, on ne peut pas lui faire traverser de l'acide sulfurique concentré, parce que cet acide exerce une action décomposante très marquée sur le gaz; mais on le purifie très bien en faisant traverser au gaz une petite quantité d'eau, puis un long tube de chlorure de calcium. J'ai fait l'analyse du gaz en le faisant passer sur l'oxide de cuivre chauffé au rouge. Cette analyse a donné 0,149 d'eau et 0,459 d'acide carbonique. Ce qui donne :

Hydrogène......	0,016555
Carbone......	0,126917

Et divisant par le poids atomique, il vient

pour l'hydrogène......	2653
pour le carbone......	1664

Nombres qui sont entre eux comme 2 : 3,18. Ainsi

les atomes du carbone et de l'hydrogène sont entre eux comme 2 : 3.

Je n'ai pas cherché à doser le brôme absorbé par l'oxide de cuivre, parce qu'il y avait un moyen plus simple de faire l'analyse complète de la substance, moyen qui m'avait manqué pour le chlorure d'aldéhydène. En effet, le brômure d'aldéhydène est beaucoup moins volatil que le chlorure, et se condense très bien dans un mélange réfrigérant de glace et de sel marin, et cela, sans aucune trace d'hydrocarbure de brôme, tandis que le chlorure est toujours mélangé de liqueur des Hollandais, ce qui tient à la grande volatilité de cette dernière substance.

J'ai fait l'analyse du brômure condensé. Pour cela, la liqueur étant renfermée dans une ampoule fermée et pesée d'avance, j'engageais la pointe de cette ampoule, au moyen d'un caoutchouc, dans un tube de combustion rempli d'oxide de cuivre chauffé au rouge et muni de l'appareil ordinaire de M. Liebig, pour les analyses organiques. La pointe de l'ampoule ayant été cassée, le liquide distillait lentement à la température ordinaire. Dans cette expérience, $0^{gr},422$ de liquide ont donné $0^{gr},111$ d'eau et 0,343 d'acide carbonique. Ce qui donne

Hydrogène............	2,923
Carbone..............	22,474
Brôme par différence.....	74,603
	100,000

Ces nombres conduisent à la formule $C^2 H^3 Br$. En effet, d'après cette formule on a :

3 at.	hydrogène....	18,719	2,833
2	carbone......	152,874	23,136
1	brôme.......	489,150	74,031
		660,743	100,000

J'ai pris la densité de la vapeur en cassant la pointe d'une ampoule renfermant une quantité connue de liquide, sous une cloche graduée, placée sur la cuve à mercure.

$0^{gr},903$ de liquide ont donné $199^{cc},5$ de vapeur à la température de $16^{\circ},5$ et sous la pression de 762^{mm}.

Ce qui donne :

Poids du litre de vapeur..	$4^{gr},795$
Densité...............	3 ,691

Cette densité s'accorde avec celle que l'on obtient par le calcul, en admettant la contraction des 6 volumes élémentaires en 3, contraction que nous avions déjà trouvée dans l'analyse eudiométrique du chlorure gazeux. En effet, on a :

3 vol.	hydrogène.......	0,20640
2	carbone.........	1,68558
1	brôme..........	5,39337
		7,28535

Et divisant par 2, il vient pour la densité théorique 3,64267.

Le brômure d'aldéhydène condensé forme un liquide incolore, extrêmement mobile, à peu près aussi volatil

que l'éther hydrochlorique. Sa densité est environ 1,52. Son odeur est alliacée, mais pas désagréable; il distille à la température ordinaire. A l'état de gaz, il se dissout en quantité très notable dans l'eau.

Le chlore le décompose en donnant lieu à un liquide éthéré, plus lourd que l'eau, et qui ressemble en tout à la liqueur des Hollandais.

Le brôme le décompose de la même manière; du brômure d'aldéhydène condensé a été mêlé avec du brôme dans une ampoule que l'on a fermée ensuite. Cette ampoule est restée exposée au soleil pendant plusieurs jours, après quoi on l'a cassée. Il s'est dégagé, au moment de la rupture, des vapeurs acides abondantes, probablement de l'acide hydrobrômique. On a versé la liqueur dans une dissolution alcaline; il est tombé au fond de la dissolution une liqueur éthérée, plus lourde que l'eau et que l'acide sulfurique, bouillant à une température supérieure à celle de l'eau, et présentant une ressemblance parfaite avec l'hydrocarbure de brôme. Pour m'assurer de l'identité, j'ai soumis la petite quantité de liquide, lavée et desséchée aussi bien que possible, à une analyse.

$0^{gr},230$ de liquide ont donné 0,027 d'eau et 0,078 d'acide carbonique. Ce qui donne pour 100 :

Hydrogène........	1,304
Carbone........	9,377

Ces quantités sont bien entre elles dans le rapport Ch^2; mais elles sont toutes les deux trop faibles pour donner l'hydrocarbure de brôme. Quoi qu'il en soit, je crois que l'on peut admettre que le brôme, en agissant sur le brômure d'aldéhydène, produit de l'hydrocarbure

de brôme et de l'acide hydrobrômique. Je me propose, au reste, de revenir sur cette réaction et de l'étudier avec plus de soin, persuadé qu'elle pourra jeter quelque jour sur ce qui se passe dans la formation des hydrocarbures.

Les acides hydrobrômique et hydrochlorique sont sans action.

Le potassium le décompose lentement à la température ordinaire; il se couvre d'une couche de brômure de potassium, qui empêche bientôt l'action. En chauffant, l'action est très vive, le potassium devient incandescent, et il se dépose du charbon.

On ne parvient pas à séparer par ce moyen l'hydrogène carboné $C^2\ H^3$ qui se trouve dans ces substances. J'ai cherché vainement à produire cette séparation, en faisant passer le gaz à travers un tube renfermant du fer métallique, et porté à une chaleur plus ou moins intense. Quelque faible que soit la chaleur du tube, lors même qu'il n'est plus chauffé que par des charbons placés à distance, il y a toujours dépôt de charbon, et le gaz qui se dégage paraît un mélange de plusieurs hydrogènes carbonés. Le tube étant au rouge sombre, le gaz a présenté la composition suivante :

100 vol. de gaz renfermaient 110 vol. d'hydrogène,
45 vol. carbone.

Ce gaz répandait fortement l'odeur de naphtaline.

Le tube étant porté à une température moins élevée, le gaz était composé :

100 vol. de gaz renfermaient 129 vol. hydrogène,
76 vol. carbone.

Enfin, le tube n'étant plus chauffé que par des charbons placés à distance,

100 vol. de gaz renfermaient 151 vol. hydrogène,
83 vol. carbone.

En ôtant tout à fait les charbons, et ne laissant au tube que sa chaleur acquise, la décomposition n'était plus complète. Ainsi, le fer métallique ne peut pas servir non plus à isoler l'hydrogène carboné $C^2 H^3$.

Hydrocarbure d'iode.

M. Faraday a remarqué le premier qu'en exposant à l'action directe des rayons solaires de l'iode dans un ballon rempli de gaz oléfiant, il se formait un composé cristallin blanc. A l'ombre, la combinaison s'effectue également, mais beaucoup plus lentement, à moins qu'on ne la favorise par une douce chaleur.

Le meilleur moyen d'obtenir de l'hydrocarbure d'iode en quantité notable, consiste à faire arriver du gaz oléfiant au fond d'un matras à long col, renfermant de l'iode, et que l'on maintient à une température de 50 à 60°. Au bout de peu de temps, on voit l'iode entrer en fusion, prendre une teinte brune, et il se forme dans le col du matras des cristaux en aiguilles jaunâtres, mais qui finissent par devenir tout à fait blanches par l'action prolongée du gaz oléfiant. En reprenant par de l'eau alcaline ou ammoniacale, on obtient une matière cristal-

line. Cette matière, bien lavée à l'eau, puis desséchée sous le récipient de la machine pneumatique, est l'hydrocarbure d'iode.

Par la dessiccation, il jaunit toujours un peu. On peut l'obtenir en aiguilles tout à fait incolores et d'un éclat nacré, en maintenant la substance précédente, triturée avec une petite quantité de mercure, à une température d'environ 45 à 50°, dans un courant d'air sec. Mais l'opération est excessivement lente; il faut plusieurs jours pour en obtenir une quantité un peu notable.

L'hydrocarbure d'iode, préparé par un de ces moyens, se présente sous la forme d'aiguilles soyeuses, d'une odeur éthérée, très vive et pénétrante, qui occasione des maux de tête et fait pleurer les yeux. Il se décompose spontanément, même dans le vide; l'action de la lumière, même diffuse, hâte singulièrement cette décomposition. Il fond vers 73°. A une température plus élevée, même au bain-marie, il brunit, et finit par se décomposer complétement. Il ne se dissout pas dans l'eau, l'alcool le dissout, mais en bien moins grande quantité que les hydrocarbures de chlore et de brôme. L'éther le dissout très bien, et par l'évaporation spontanée, il l'abandonne en cristaux légèrement jaunâtres.

L'analyse sur l'hydrocarbure d'iode, lavé à l'eau ammoniacale, puis desséché dans le vide sur l'acide sulfurique et à l'abri de la lumière, a donné :

1gr,538 d'iodure a donné 0gr,202 d'eau et 0,477 d'acide carbonique.

d'où

Hydrogène.....	1,459
Carbone.......	8,575
Iode..........	89,946
	100,000

La composition théorique d'après la formule CH^2Io serait :

2 at.	hydrogène.....	12,4796	1,421
1	carbone.......	76,437	8,705
1	iode..........	789,145	89,874
		878,0616	100,000

La trop facile décomposition de la substance empêche de prendre la densité de sa vapeur. Cette densité, déterminée par le calcul, en admettant la même contraction que dans les hydrocarbures de chlore et de brôme, est 9,6815.

L'hydrocarbure d'iode, exposé dans un courant de chlore, se décompose; il se forme de petits cristaux jaunes de chlorure d'iode et de la liqueur des Hollandais, qui est presque toute entraînée dans le courant de gaz, par l'élévation de la température qui se produit dans la décomposition.

Le brôme produit une décomposition analogue ; il y a dégagement de chaleur; formation de brômure d'iode et d'hydrocarbure de brôme.

Le potassium décompose l'hydrocarbure d'iode, même à froid.

La potasse n'a d'action que quand elle est dissoute dans l'alcool. Dans ce cas, elle donne une décomposition,

mais qui est beaucoup plus complexe que celle que nous avons observée avec les hydrocarbures de chlore et de brôme.

Iodure d'aldehydène.

Si l'on verse sur de l'hydrocarbure d'iode une dissolution concentrée de potasse caustique dans l'alcool, il se manifeste une action très vive, et il se dégage un gaz d'une odeur alliacée, semblable à celle du gaz qui se produit dans les réactions semblables des hydrocarbures de chlore et de brôme. La décomposition s'arrête au bout de quelque temps, et elle ne devient complète qu'en maintenant la température du mélange à 50 ou 60°.

On purifie le gaz en lui faisant traverser d'abord une très petite quantité d'eau, puis un long tube de chlorure de calcium. Si l'on fait passer ce gaz dans un appareil refroidi par un mélange de glace et de sel marin, il ne s'en condense qu'une quantité très minime, et le gaz qui sort de l'appareil refroidi n'a plus qu'une odeur alliacée, très faible; le liquide condensé est d'ailleurs permanent à la température ordinaire; il est évident, d'après cela, que le liquide et le gaz sont de nature tout à fait différente.

L'appareil étant disposé comme je viens de l'indiquer, j'ai fait traverser au gaz, au sortir de l'appareil réfrigérant, un tube de combustion, chauffé au rouge, et renfermant de l'oxide de cuivre très pur, même exempt d'argent.

J'ai obtenu, dans cette expérience, $0^{gr},210$ d'eau et 0,516 d'acide carbonique, d'où

Hydrogène.......	0,023333
Carbone.........	0,142673

Et divisant par les poids atomiques, il vient

pour l'hydrogène	3739
pour le carbone	1866

Ces nombres sont presque exactement entre eux comme 2 : 1.

L'oxide de cuivre et le tube de combustion réduit en poudre, ont été mis à digérer dans de l'eau chaude, puis dans de l'acide nitrique très étendu. Les liqueurs filtrées n'ont donné, par le nitrate d'argent, que la quantité tout à fait insignifiante de 0gr,015 d'iodure d'argent, correspondant à 0gr,008 d'iode. Cette petite quantité d'iode se trouvait évidemment accidentellement dans le gaz. Probablement elle provenait d'une petite quantité de vapeur de la matière condensée dans l'appareil réfrigérant.

Il paraîtrait, d'après cela, que le gaz qui se dégage est de l'hydrogène bicarboné. Ce fait a d'ailleurs été confirmé par les analyses eudiométriques auxquelles j'ai soumis le gaz, et dont voici quelques résultats :

Baromètre........................	766	
I. Volume du gaz à 19°.............	43	
Volume de l'oxigène.............		149
Volume du gaz humide après la détonnation	106	
ou gaz sec......................		104
Oxigène brûlé par l'hydrogène		45
hydrogène...........		90

Les 104 divisions agitées avec de l'hydrate de potasse humectée se sont réduites à	104
	19
Acide carbonique...........	85
Carbone..................	42,5
II. Volume du gaz à 20°.................	51
Volume de l'oxigène..................	170
Volume du gaz humide après la détonnation	119
correspondant à gaz sec...............	117
Oxigène brûlé par l'hydrogène..	53
hydrogène..............	106
Le gaz agité avec de la potasse humectée......	117
s'est réduit à.........................	18
Acide carbonique................	99
Carbone......................	49,5

Ces deux expériences démontrent que 1 volume du gaz consomme 3 volumes d'oxigène et produit 2 volumes d'acide carbonique ; qu'il renferme par conséquent

1 vol. de vapeur de carbone,
2 vol. d'hydrogène.

Quant au liquide condensé dans le mélange réfrigérant, je n'ai pu en obtenir d'assez grandes quantités pour l'étudier avec soin. Une analyse que j'avais commencée sur la majeure partie du liquide condensé n'a pas réussi, et ce qui me restait de la liqueur a été employé à prendre la densité de la vapeur. Cette densité a été déterminée dans l'appareil de M. Gay-Lussac. Voici les données de l'expérience.

Poids du liquide..........................	$0^{gr},222$
Température de la vapeur............	$62^{\circ},5$
Baromètre..........................	765^{mm}
Hauteur du mercure soulevé dans la cloche divisée......................	89^{mm}
Volume de la vapeur................	50^{cc}

Poids du litre de vapeur...	6,202
Densité de la vapeur......	4,78

La densité de l'iodure d'aldehydène déterminée par le calcul est :

2 vol.	carbone..........	1,68558
3	hydrogène.......	0,20640
1	iode.............	8,70111
		10,59309
	Prenant la moitié...	5,29654

La densité calculée diffère notablement de celle déterminée par l'expérience. Cette différence n'est pas cependant assez grande pour faire admettre que le liquide condensé soit autre chose que de l'iodure d'aldehydène. Peut être le liquide n'était-il pas tout à fait pur. Ce liquide jouit d'ailleurs de toutes les propriétés que j'ai reconnues aux chlorures et brômures ; il possède la même odeur et il est moins volatil que le brômure.

Le temps ne m'a pas permis d'examiner plus en détail cette réaction. Il est probable que la réaction de la potasse dissoute dans l'alcool sur l'hydrocarbure d'iode, produit d'abord de l'iodure d'aldehydène, qu'une partie de celui-ci se volatilise et se soustrait à l'action de la

potasse ; mais que la majeure partie éprouve une décomposition plus avancée.

Il résulte des faits exposés dans ce mémoire, que l'action du gaz oléfiant sur le brôme et l'iode donne des substances semblables, pour leur composition, à l'hydrocarbure de chlore ou liqueur des Hollandais.

Que les hydrocarbures de chlore, de brôme et d'iode, soumis à l'action de la potasse caustique, dissoute dans l'alcool, donne lieu à une nouvelle série de combinaisons

$$C^2 H^3 Cl,\ C^2 H^3 Br,\ C^2 H^3 Io.$$

Que la combinaison iodée étant moins stable que les deux premières, et se dégageant à une température plus élevée, subit une décomposition plus avancée par la potasse.

Quant à la manière de considérer la composition de ces nouvelles substances éthérées, la plus simple serait de les regarder comme des combinaisons du chlore, du brôme ou de l'iode avec l'hydrogène carboné $C^2 H^3$.

Je donne le nom d'*aldehydène* à cet hydrogène carboné, parce qu'il se trouve également dans une substance très remarquable, que M. Liebig a découverte dernièrement, et à laquelle il a donné le nom d'*aldehyde*. Au reste, je regarde cet hydrogène carboné comme un radical tout à fait hypothétique, et je ne lui donne un nom, que par la nécessité d'en donner un aux substances éthérées, dans la description de leurs propriétés.

L'aldehyde a pour formule $C^4 H^8 O^2 = C^4 H^6 O + H^2 O$.

En traitant l'aldehyde par l'oxide d'argent, M. Liebig a trouvé un nouvel acide auquel il a donné le nom d'*acide aldehydique*, et qui a pour formule $C^4\ H^6\ O^2 + H^2\ O$. Enfin l'acide acétique a pour formule $C^4\ H^6\ O^3 + H^2\ O$.

On peut, par conséquent, former la série suivante :

$C^4\ H^6$ aldehydène, radical hypothétique.
$C^4\ H^6,\ Cl^2$ chlorure d'aldehydène.
$C^4\ H^6,\ Br^2$ brômure d'aldehydène.
$C^4\ H^6,\ Cl^2 + H^2\ Cl^2$ hydrocarbure de chlore.
$C^4\ H^6,\ Br^2 + H^2\ Br^2$ hydrocarbure de brôme.
$C^4\ H^6,\ O + H^2\ O$ aldehyde.
$C^4\ H^6\ O^2 + H^2\ O$ acide aldehydique.
$C^4\ H^6\ O^3 + H^2\ O$ acide acétique.

La décomposition des hydrocarbures, par la potasse dissoute dans l'alcool, met hors de doute que l'on ne peut pas considérer ces substances comme des combinaisons du gaz oléfiant ; elle prouve que la liqueur des Hollandais doit être regardée comme un hydrochlorate de chlorure d'aldehydène. Un autre fait vient encore à l'appui de cette opinion. La liqueur des Hollandais, mise en contact avec le potassium à froid, dégage un gaz qui avait été pris jusqu'ici pour du gaz oléfiant ; M. Liebig vient de faire voir que ce gaz est un mélange d'hydrogène et de chlorure d'aldehydène.

Sur la Nitronaphtalase, la Nitronaphtalèse et la Naphtalase;

PAR M. AUG. LAURENT.

Nitronaphtalase.

L'acide nitrique froid, mis en contact avec la naphtaline, n'exerce aucune action sur elle, même au bout de plusieurs jours. Mais si on fait bouillir l'acide, il se dégage des vapeurs rouges, et il se rassemble à sa surface une couche huileuse qui en quinze à vingt minutes change complétement de nature; on obtient une nouvelle huile jaune qui se solidifie très lentement par le refroidissement, en formant une masse cristalline composée de grandes aiguilles jaunes. Elle consiste en deux produits très solubles dans l'alcool et l'éther. L'un est solide : c'est la nitronaphtalase; l'autre est liquide. On les exprime le plus fortement possible dans du papier joseph entre les mâchoires d'un étau. La partie solide retient encore de l'huile; pour la purifier on la dissout dans l'alcool bouillant dans une capsule. Par le refroidissement il se dépose d'abord des gouttes d'huile qui se réunissent au fond du vase; on les décante avec une pipette, et on les met à part; elles renferment beaucoup de nitronaphtalase. L'alcool laisse ensuite déposer des cristaux, et on abandonne la dissolution pendant douze heures. Au bout de ce temps on obtient de belles aiguilles que l'on purifie encore par une

ou deux cristallisations. L'huile décantée est réunie à la dissolution alcoolique, et en procédant de la même manière on en retire encore de la nitronaphtalase.

On peut préparer cette substance d'une autre manière, à l'aide de l'acide hyponitrique. Au bec d'une cornue renfermant du nitrate de plomb on adapte un tube large et recourbé en U. Dans le coude de celui-ci on met une couche de naphtaline, et on chauffe la cornue; il se dégage de l'acide hyponitrique qui réagit à froid très énergiquement sur la naphtaline. On obtient également deux produits, dont l'un est la nitronaphtalase, et l'autre une huile qui ne me paraît pas analogue à la précédente; exposée à l'air au bout de quelque temps elle répandait une odeur d'amandes amères.

L'eau régale agit à froid lentement sur la naphtaline; il se forme une huile qui, distillée, laisse un résidu de charbon, et donne une nouvelle huile qui laisse déposer par le refroidissement un peu de nitronaphtalase.

Cette substance, préparée par l'un ou l'autre de ces procédés, se présente sous la forme de longs prismes à quatre faces terminés par des pyramides très aiguës. Elle a une couleur jaune de soufre, elle est fusible à 43°. Lorsqu'elle se solidifie le thermomètre remonte brusquement à 54°. Si on en fond quelques cristaux, sur une feuille de clinquant, on obtient des gouttelettes qui restent long-temps liquides à la température ordinaire; mais si on les touche légèrement elles se solidifient subitement. Elle est volatile sans décomposition; sa vapeur se dépose sur les corps froids en formant de petites aiguilles. Mais si on opère sur une grande quantité, et si on chauffe brusquement, elle se décompose

tout à coup en produisant une lumière rouge sombre et en laissant un grand résidu de charbon.

Chauffée sur une feuille de platine elle s'enflamme et continue à brûler seule avec une flamme rouge fuligineuse.

Elle est neutre, insoluble dans l'eau et très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le chlore la décompose à l'aide de la chaleur; on obtient une huile rouge orangée qui se solidifie par le refroidissement. Cette masse, purifiée par plusieurs cristallisations dans l'alcool, m'a donné à l'analyse la même composition que le chloronaphtalose, dont elle possède d'ailleurs toutes les propriétés.

Avec le brôme et la naphtaline je n'ai pu obtenir que le bromonaphtalèse. Espérant que son action sur la nitronaphtalase serait analogue à celle du chlore, j'en ai versé quelques gouttes sur cette substance; il s'est dégagé de l'acide hydrobromique; j'ai aidé la réaction par une chaleur douce, et j'ai obtenu une matière cristallisée qui m'a donné à l'analyse le bromonaphtalèse et non le bromonaphtalose comme je l'espérais.

L'iode ne l'attaque pas.

Chauffée avec du soufre elle fond d'abord, puis elle le dissout sans s'altérer; mais si on élève davantage la température, elle entre en ébullition; il se dégage de l'acide sulfureux, et on obtient une matière verte qui n'est pas homogène; une portion est soluble dans l'éther qu'elle colore en vert, l'autre qui est insoluble se boursouffle considérablement par la chaleur en laissant un résidu de charbon quinze à vingt fois plus volumineux.

Le potassium la décompose subitement à la température de 43°. Il y a production de lumière et dépôt de charbon.

L'acide hydrochlorique n'agit pas sur elle; l'acide nitrique bouillant la décompose et la transforme en une matière nouvelle que je nomme nitronaphtalèse.

L'acide sulfurique concentré la dissout sans l'altérer; l'eau la précipite de cette dissolution. Par l'ébullition l'acide devient brun, alors l'eau n'en précipite plus rien; si on sature l'acide avec de la chaux, et si on évapore la dissolution filtrée, on obtient une matière saline soluble dans l'alcool.

Une dissolution bouillante et très concentrée de potasse l'altère très peu; cependant la liqueur devient brune, et si l'on y verse un acide, il se dépose quelques flocons bruns. Mais il n'en est pas de même si on emploie une dissolution de potasse dans l'alcool; la liqueur devient rouge; si l'on en essaie de temps en temps quelques gouttes par l'acide sulfurique concentré, celui-ci se colore en vert foncé, ou en vert bleuâtre, et même bleu violacé. Si on continue l'ébullition, tout se boursouffle et se décompose; il reste dans la cornue un résidu charbonneux douze à quinze fois plus volumineux que la nitronaphtalase employée.

Chauffée avec de la chaux elle donne naissance à des produits remarquables sur lesquels je reviendrai dans un instant, mais entre autres à de la naphtaline.

La nitronaphtalase soumise à l'analyse m'a donné les résultats suivans :

	I.	II.	III.
Carbone	69,70	70,20	69.70
Hydrogène.....	4,10	4,10	4,00
Oxigène } Azote }	26.20	25.70	26.30
	100,00	100,00	100,00

Trois expériences pour déterminer l'azote m'ont donné 8[illegible], 8,5 et 8,7 pour 100.

Ces nombres s'accordent bien avec la formule suivante :

		Calculé.	Trouvé moyenne.
C^{40}......	1528,80	69,73	69,86
H^{14}.....	87,36	3,97	4,07
O^{4}......	400,00	18,28	17,54
Az^{2}.....	177,00	8,07	8,53
	2193,16	100,00	100,00

Cette formule explique très facilement la formation de cette substance. 1 atome d'acide nitrique en agissant sur 4 volumes de naphtaline, lui enlève 2 atomes d'hydrogène pour former de l'eau. Les 2 atomes d'hydrogène sont remplacés par 1 atome d'oxigène, et le reste des élémens de l'acide nitrique s'unit à la naphtaline qui a perdu un équivalent d'hydrogène et gagné un équivalent d'oxigène, comme on peut le voir par l'égalité suivante :

$$C^{10} H^{8} + A^{2} O^{5} = (C^{10} H^{14} O + Az\ O) + H^{2} O.$$

Nitronaphtalèse.

Si l'on fait bouillir pendant long-temps de la nitronaphtalase avec de l'acide nitrique, on obtient une nouvelle matière cristallisée. Mais ce procédé est un peu long. Il vaut mieux faire bouillir l'acide avec la nitronaphtalase qui forme une couche huileuse; on évapore rapidement dans un ballon; il arrive un moment, lorsque l'acide et l'huile sont à peu près à volumes égaux, où les deux couches se confondent; si on retire le ballon du feu, tout se prend en masse par le refroidissement. La matière solide est alors de la nitronaphtalèse: pour la purifier on la lave avec de l'eau chaude; puis avec l'alcool chaud dans lequel elle est presque insoluble. Obtenue par ce procédé elle se présente sous la forme d'une poudre légère composée d'aiguilles microscopiques.

Elle est neutre, insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool bouillant; un peu plus dans l'éther. Elle fond à 185°. Chauffée plus fortement elle se sublime en petites aiguilles sans se décomposer; mais si on veut en distiller plusieurs grammes à la fois, elle se décompose subitement en produisant un violent dégagement de gaz. L'intérieur de la cornue devient rouge, et il y reste un grand dépôt de charbon.

Cette production de lumière tend à prouver que dans cette substance, comme dans la précédente, qui renferme de l'oxigène, de l'hydrogène, du carbone et de l'azote, l'oxigène n'y est pas combiné tout entier avec l'hydrogène ou le carbone. mais plutôt avec l'azote comme dans le nitrate d'ammoniaque, qui, chauffé

fortement dans un ballon, produit le même phénomène. Les acides nitrique et hydrochlorique paraissent sans action sur elle. L'acide sulfurique concentré la dissout à l'aide de la chaleur, il l'abandonne par le refroidissement sous forme de petites aiguilles. L'eau la précipite de cette dissolution.

Elle n'est pas altérée par un mélange d'acides sulfurique et nitrique bouillans.

Je n'ai pas examiné l'action du chlore, mais il la convertirait probablement en chloronaphtalose.

Fondue avec du soufre, il se dégage de l'acide sulfureux et de l'hydrogène sulfuré. On obtient un résidu de charbon boursoufflé.

La potasse concentrée et bouillante ne l'altère que très peu; la dissolution devient brune, et il se dégage de l'ammoniaque.

Chauffée avec de la chaux légèrement hydratée il se dégage de la naphtaline, de l'ammoniaque et une huile brune. La chaux reste noircie par un dépôt de charbon.

La nitronaphtalèse analysée m'a donné :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone....	54,70	54,50	55,30	»
Hydrogène..	2,90	2,90	»	»
Oxigène....	42,40	42,60	»	»
Azote......			»	12,70
	100,00	100,00		

Ces nombres s'accordent avec la formule suivante :

		Calculé.	Trouvé moyenne.
C^{40}	1528,80	55,43	54,83
H^{12}	74,88	2,71	2,90
O^{8}	800,00	29,06	29,57
Az^{4}	354,00	12,80	12,70
	2757,60	100,00	100,00

Cette formule curieuse fait voir que la nitronaphtalèse est le résultat d'une action semblable à celle que l'acide nitrique exerce sur la naphtaline, comme on peut le voir par les égalités suivantes :

$$C^{40} H^{16} + Az^{4} O^{10} = (C^{40} H^{12} O^{2} + Az^{4} O^{6}) + H^{4} O^{2},$$

ou

$$(C^{40} H^{14} O + Az^{2} O^{3}) + Az^{2} O^{5} = (C^{40} H^{12} O^{2} + Az^{4} O^{6}) + H^{2} O.$$

Ces deux corps forment un nouveau type autour duquel viendront probablement se ranger la plupart des produits résultant de l'action de l'acide nitrique sur les hydrogènes carbonés, comme la nitrobenzide de M. Mitscherlich. On peut aussi les ranger dans les amides ; car sous l'influence de l'eau et d'un alcali, ils peuvent régénérer les corps qui les ont formés. Cependant M. Mitscherlich n'a pu reformer la benzine en traitant la nitrobenzide par la potasse. Par analogie, je présume qu'on pourrait obtenir cette réaction avec la chaux, car je n'ai pu régénérer la naphtaline avec la nitronaphtalase et la potasse, mais seulement avec la chaux et à une température assez élevée.

Naphtalase.

Si on chauffe de la nitronaphtalase avec huit à dix fois

son poids de chaux légèrement humectée (1) dans une petite cornue, de manière qu'elle soit pleine jusqu'au col, il se dégage une huile brune renfermant beaucoup de naphtaline, de l'ammoniaque, de la nitronaphtalase non décomposée, et il se condense dans le col de la cornue une huile épaisse qui se solidifie par le refroidissement. La chaux est noircie par un dépôt de charbon. Il faut chauffer le plus lentement possible, autrement la masse prend feu, et tout se décompose en ne donnant que très peu des produits indiqués.

Pour extraire la matière solide qui s'est déposée dans le col de la cornue, on le coupe aussi près que possible de la panse, on le lave avec de l'éther qui dissout les matières étrangères, on lave de même le récipient; il reste une petite quantité d'une poudre jaune que l'on détache aussi bien qu'on le peut; on la lave encore avec de l'éther et on la distille. Cette matière est la naphtalase.

Elle est jaune, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, à peine soluble dans l'éther. Elle n'est pas fusible à 250°. Cependant à cette température elle commence à se sublimer. Si on chauffe davantage elle fond, puis elle entre en ébullition; sa vapeur est jaune, et se condense en paillettes qui se déposent dans le col de la cornue en formant de longues aiguilles jaunes.

L'acide sulfurique concentré exerce sur elle une ac-

---

(1) Je dis légèrement humectée, car je n'ai fait l'expérience qu'une seule fois, et avec de la chaux qui était restée exposée à l'air un jour ou deux; mais je présume que pour obtenir la naphtalase, la chaux anhydre donnerait de meilleurs résultats.

tion bien remarquable. La plus petite quantité possible de cette substance se dissout dans cet acide à froid en lui communiquant une couleur bleue violette, très intense et de la plus grande beauté ; l'eau la précipite à l'état de pureté de cette dissolution, et elle bleuit de nouveau par le contact de l'acide sulfurique concentré. Depuis deux ans je conserve une dissolution bleue dans un flacon hermétiquemeut bouché, et elle n'a pas changé de couleur. Je crus d'abord que j'avais obtenu l'idrialine qui possède aussi cette propriété. M. Dumas, à qui l'on doit la découverte de cette substance, ayant bien voulu mettre à ma disposition un échantillon de minerai d'idria, j'en ai extrait l'idrialine, et j'ai établi entre elle et la naphtalase le parallèle suivant :

Naphtalase.	*Idrialine.*
Fusible au dessus de 250°, cristallise par le refroidissement en masse fibreuse. Se volatilise sans décomposition. Ses vapeurs se condensent en aiguilles jaunes.	Fusible à une haute température, cristallise par le refroidissement en masse lamellaire, se décompose en grande partie par la distillation. Ses vapeurs se condensent sous la forme de paillettes blanches.
L'acide sulfurique développe de suite à froid une couleur bleue violette très intense; l'eau la fait disparaître; la couleur passe d'abord au rouge violacé. — La dissolution sulfurique peut être évaporée pendant quelques instans sans perdre sa couleur. Peu à peu elle devient rouge, puis brune.	L'acide sulfurique ne développe qu'à l'aide de la chaleur une couleur bleu d'outremer. L'eau fait disparaître la couleur. La dissolution sulfurique évaporée s'altère de suite et devient brune.
Chauffée avec l'acide nitrique, la couleur bleue reparaît avec l'acide sulfurique.	Chauffée avec l'acide nitrique, elle ne bleuit plus par l'acide sulfurique.
Après avoir été mise en contact avec le chlore gazeux, elle bleuit de nouveau par l'acide sulfurique.	Elle verdit au contact du chlore et ne bleuit plus par l'acide sulfurique.

La naphtalase possède d'ailleurs une composition différente. Je n'en avais que 15 centigrammes ; je n'ai pu, par conséquent, répéter l'analyse suivante :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone......	87,00	88,80
Hydrogène....	4,80	5,10
Oxigène......	8,20	6,10
	100,00	100,00

Le résultat calculé l'a été en supposant que cette substance ne renferme pas d'azote, et d'après la formule suivante :

$$C^{40}\ H^{14}\ O,$$

qui représente la nitronaphtalase moins l'acide nitreux.

L'idrialine ne renferme pas d'oxigène. Soupçonnant quelque analogie entre ces deux substances, j'ai cherché quel rapport il pouvait y avoir entre elles. L'idrialine est un hydrogène carboné dont la formule est $C^3\ H$. Si on la multiplie par 13,33, elle donne $C^{40}\ H^{13,33}$, ou bien $C^{40}\ H^{14}$. Si on adopte cette dernière formule, on voit que la naphtalase peut être représentée par de l'oxide d'idrialine.

On peut se rendre compte des produits qui se forment avec la chaux sèche, mais légèrement hydratée, et la nitronaphtalase à l'aide des égalités suivantes.

La nitronaphtalase, considérée comme un nitrite de naphtalase, donne de la naphtalase et du nitrite de chaux :

$$(C^{40}\ H^{14}\ O + Az^2\ O^3) + Ca\ O = C^{40}\ H^{14}\ O + (Az^2\ O^3 + O\ Ca).$$

Considérée comme un amide, elle donne de la naphtaline et du nitrate de chaux.

$$(C^{40} H^{14} + Az^2 O^4) + Ca\,O + H^2\,O = C^{40} H^{16} + (Az^2 O^5 + O\,Ca).$$

Mais comme la température nécessaire pour opérer ces décompositions est très élevée, on conçoit qu'en présence du carbone on ne peut obtenir de nitrite ni de nitrate ; il se forme du carbonate de chaux ; alors l'azote mis en liberté se porte sur le radical ($C^{40}\,H^{14}$) pour lui enlever de l'hydrogène et former de l'ammoniaque qui se dégage, et de là un dépôt de charbon. On conçoit de même qu'on peut avoir un mélange de naphtalase et de naphtaline.

Le dégagement d'ammoniaque m'a porté à supposer l'azote combiné avec l'hydrogène et à exprimer la formule de la nitronaphtalase, ainsi :

$$C^{40}\,H^{8}\,O^{4} + H^{6}\,Az^{2},$$

formule qui rentre dans une théorie que j'exposerai plus bas, et qui représenterait un naphtalosate d'ammoniaque. Chauffé avec la chaux, il se dégagerait de l'ammoniaque, il se formerait un naphtalosate de chaux qui serait décomposé par la chaleur en carbonate de chaux et en un corps pyrogéné dont la formule pourrait être $C^{38}\,H^{8}\,O^{2}$ ou $C^{37}\,H^{3}\,O$ ou $C^{36}\,H^{8}$. Ce corps pyrogéné ne serait-il pas l'huile qui accompagne la naphtaline et la naphtalase ?

Avec de la nitronaphtalèse, on peut de la même manière se rendre compte des produits que l'on obtient en la chauffant avec de la chaux un peu hydratée. Considérée comme un amide, elle donne de la naphtaline et du nitrate de chaux,

$$(C^{40}\,H^{12} + A^{4}\,O^{8}) + H^{4}\,O^{2} + Ca^{2}\,O^{2} = C^{40}\,H^{16} + 2\,(Az^{2}\,O^{5} + Ca\,O),$$

mais le nitrate de chaux doit se changer en carbonate, et l'azote libre doit former de l'ammoniaque.

Considérée comme un nitrite, elle pourrait donner un nitrite de chaux et un radical hypothétique, la naphtalèse $C^{40} H^{12} O^{2}$; je ne sais si l'huile qui accompagne la naphtaline et l'ammoniaque dans cette décomposition, ne le renfermerait pas.

Je terminerai en faisant remarquer que la nitronaphtalase et la nitronaphtalèse, considérées comme des nitrites, renferment, comme tous ces sels neutres, trois fois plus d'oxigène dans l'acide que dans la base.

Je regrette beaucoup que la petite quantité de nitronaphtalase que j'avais à ma disposition ne m'ait pas permis d'examiner l'action de la chaux ou de la baryte anhydre; mais si je puis me procurer une assez grande quantité de naphtaline j'y reviendrai. Il faut aussi espérer que M. Mitscherlich qui vient d'annoncer qu'il allait s'occuper de ce sujet, répandra la lumière sur ces objets que je n'ai fait qu'ébaucher.

Je vais maintenant indiquer la manière dont je conçois la théorie des composés que la naphtaline forme avec les acides sulfurique et nitrique, le chlore et le brôme.

La naphtaline forme un radical à 56 atomes ou 28 équivalens analogue à l'hydrogène bicarboné. Ce radical mis en contact avec divers corps, le chlore, le brôme, l'acide nitrique, perd de l'hydrogène; mais il gagne toujours en échange un équivalent de chlore, de brôme, ou d'oxigène; de sorte que l'on a constamment un radical renfermant comme la naphtaline 28 équivalens, dont 20 de carbone et 8 d'hydrogène et de chlore, ou

d'hydrogène et de brôme, ou d'hydrogène et d'oxigène. Ces nouveaux radicaux peuvent tous exister libres ou combinés. L'hydrogène qui a été enlevé se dégage ou reste combiné avec le nouveau radical à l'état d'acide hydrochlorique, d'acide hydrobromique, ou d'eau.

J'appellerai radical *fondamental* la naphtaline, et radicaux *dérivés* ceux auxquels elle donne naissance par ses transformations.

La naphtaline mise en contact avec le brôme dégage de l'acide hydrobromique, et conformément à la théorie des substitutions, l'hydrogène enlevé est remplacé par un équivalent de brôme. On obtient un radical dérivé à 56 atomes, le brómonaphtalase; la formule suivante montre sa composition et sa formation.

$$\underbrace{C^{40}H^{16}}_{\text{naphtaline}} + Br^4 = \underbrace{C^{40}H^{14}Br^2}_{\text{bromonaphtalase.}} + H^2B^2 \text{ qui se dégage.}$$

Le brôme versé en excès sur la naphtaline ou sur le bromonaphtalase dégage de l'acide hydrobromique, et on obtient un nouveau radical dérivé à 56 atomes, le bromonaphtalèse. La théorie de sa formation est la même que celle du précédent.

$$C^{40}H^{16} + Br^8 = C^{40}H^{12}Br^4 + H^4Br^4 \text{ qui se dégage,}$$

ou

$$\underbrace{C^{40}H^{14}Br^2}_{\text{bromonaphtalase}} + Br^4 = \underbrace{C^{40}H^{12}Br^4}_{\text{bromonaphtalèse.}} + H^2B^2 \text{ qui se dégage.}$$

Le chlore peut se combiner avec la naphtaline, et former l'hydrochlorate de chloronaphtalase qu'on peut représenter par une des deux formules suivantes qui renferment l'une et l'autre un radical à 56 atomes.

$(C^{40} H^{16} + Cl^4)$ ou $(C^{40} H^{14} Cl^2 + H^2 Cl^2.)$

Laquelle choisir? L'analogie, ses transformations, et la théorie des substitutions vont nous l'indiquer. Le chlore doit agir comme le brôme, c'est-à-dire enlever de l'hydrogène pour former de l'acide hydrochlorique; il doit de plus remplacer l'hydrogène atome pour atome; ce que la seconde formule fait voir. Mais dans ce cas l'acide hydrochlorique formé au lieu de se dégager comme l'acide hydrobromique, reste combiné avec un nouveau radical dérivé à 56 atomes $C^{40} H^{14} Cl^2$, pour former l'hydrochlorate de chloronaphtalase. J'ai fait voir qu'on pouvait en obtenir ce radical en le distillant avec la potasse. On n'hésitera donc pas à adopter la formule suivante :

$$C^{40} H^{14} Cl^2 + H^2 Cl^2.$$

On obtient une autre combinaison avec le chlore et la naphtaline ou avec l'hydrochlorate de chloronaphtalase qui renferme un nouveau radical dérivé à 56 atomes, et qu'on peut représenter par les deux formules suivantes :

$$(C^{40} H^{16} + Cl^8) \text{ ou } (C^{40} H^{12} Cl^8 + H^4 Cl^4.)$$

Des motifs semblables aux précédens feront adopter la seconde formule; car par la distillation on peut en chasser H^4 Cl^4, et obtenir le chloronaphtalèse, ou bien enlever H^4 Cl^4 par la potasse, et obtenir le parachloronaphtalèse.

Le radical $C^{40} H^{12} Cl^4$ peut se combiner avec du chlore pour former le perchloronaphtalèse que je représente par la formule suivante :

$$C^{40} H^{12} Cl^4 + Cl^{16},$$

On pourrait conserver des doutes sur cette formule, et supposer qu'une partie des Cl^{16} y est à l'état d'acide hydrochlorique comme dans cette formule :

$$C^{40} H^{4} Cl^{12} + H^{8} Cl^{8},$$

qui représente un hydrochlorate d'un radical hypothétique à 56 atomes, le chloronaphtaluse. La théorie des substitutions va lever tous ces doutes. S'il y a de l'hydrogène à l'état d'acide hydrochlorique, on peut l'enlever sans substitution. Si, au contraire, il existe seulement dans le radical, on ne pourra l'enlever sans le remplacer par un équivalent. Or, en traitant le perchloronaphtalèse par le chlore à chaud, il se dégage Cl^{16}, et on ne chasse 4 atomes d'hydrogène qu'en les remplaçant par 4 atomes de chlore. J'ai fait voir en outre qu'en traitant le perchloronaphtalèse par la potasse (1), celle-ci ne lui enlevait pas d'acide hydro-

(1) Je ferai remarquer que plusieurs corps qui m'avaient paru d'abord indécomposables par la potasse en dissolution concentrée dans l'eau, comme l'hydrochlorate de chloronaphtalèse et le nitronaphtalase, ont été décomposés lorsque je me suis servi de potasse en dissolution dans l'alcool; et malgré ce que je viens de dire plus haut, je ne regarde pas la formule $C^{40} H^{4} Cl^{12} + H^{8} Cl^{8}$ comme impossible, c'est-à-dire qu'on pourrait peut-être obtenir le chloronaphtaluse $C^{40} H^{4} Cl^{12}$, radical à 56 atomes, en faisant bouillir le perchloronaphtalèse avec une dissolution alcoolique de potasse. On pourrait alors expliquer la transformation par le chlore en chloronaphtalose avec la théorie des substitutions, en supposant qu'au moment de la réaction les C^{40} changent leurs 16 atomes $H^{4} Cl^{12}$ contre le second membre de 16 atomes $H^{8} Cl^{8}$. Je ferai encore remarquer d'aprés MM. Ampère et Dumas, que si les éthers sulfurique, hydrochlorique, etc., ne sont pas décomposés par les sels de baryte et d'argent, cela tient à la fa-

chlorique (1). La formule que j'ai adoptée doit donc être conservée.

Le chloronaphtalèse peut se combiner avec le brôme, et former le bromure de chloronaphtalèse dont je représente la composition par la formule suivante :

$$C^{40}\,H^{12}\,Cl^{4} + Br^{8},$$

On pourrait encore la traduire par cette formule :

$$C^{40}\,H^{8}\,Br^{8} + H^{4}\,Cl^{4},$$

qui représenterait un hydrochlorate de bromonaphtalose, radical hypothétique que je n'ai pu former avec le brôme et la naphtaline, mais que l'analogie conduit à supposer. Quant à la possibilité d'opérer cette décomposition, je renvoie à ce que j'ai dit dans la note précédente.

Le chloronaphtalèse soumis à l'action du chlore à chaud dégage de l'acide hydrochlorique en changeant 4 atomes d'hydrogène contre 4 atomes de chlore ; on ob-

---

culté non conductrice de l'électricité des carbures d'hydrogène ou des composés qu'ils forment. Je viens de dire que l'hydrochlorate de chloronaphtalèse et le nitronaphtalase se laissaient mieux décomposer par une dissolution alcoolique de potasse que par une dissolution aqueuse : n'a-t-on pas un exemple inverse mais semblable dans le carbonate de plomb qui n'est pas décomposé par une dissolution d'acide acétique dans l'alcool ; cependant on n'hésite pas à regarder ce sel comme une combinaison d'acide carbonique et d'oxide de plomb.

(1) Ce mémoire était imprimé lorsque je me suis aperçu que le perchloronaphtalèse était attaqué par une dissolution concentrée de potasse dans l'alcool ; j'ai obtenu le chloronaphtalose et non le chloronaphtaluse, comme je l'espérais. Cette réaction porte à exprimer la formule du perchloronaphtalèse ainsi : $(C^{10}\,H^{3}\,Cl^{3} + Cl) + H^{1}\,Cl^{1}$, qui représente un hydrochlorate de chlorure analogue à l'hydrochlorate de chlorure de platine.

tient un nouveau radical dérivé à 56 atomes, le chloronaphtalose; la formule suivante indique sa composition et sa préparation :

$C^{40} H^{16} + Cl^{16} = C^{40} H^{8} Cl^{8} + H^{8} Cl^{8}$ qui se dégage,

ou

$C^{40} H^{12} Cl^{4} + Cl^{8} = \underbrace{C^{40} H^{8} Cl^{8}}_{\text{chloronaphtalose.}} + H^{4} Cl^{4}$ qui se dégage.

On ne peut représenter cette formule autrement; par exemple ainsi :

$$C^{40} H^{4} Cl^{4} + H^{4} Cl^{4},$$

parce que celle-ci ne lui permet pas de rester dans la classe des radicaux à 56 atomes, et parce que les transformations ne l'expliquent pas; car on ne peut lui enlever de l'acide hydrochlorique, ni par la distillation, ni par la potasse.

La naphtaline et l'acide nitrique se décomposent mutuellement; il se dégage de l'eau, et on obtient la nitronaphtalase qu'on peut représenter par plusieurs formules :

$$C^{40} H^{14} O + Az^{2} O^{3},$$
$$C^{40} H^{14} + Az^{2} O^{4},$$
$$C^{40} H^{13} O^{4} + H^{3} Az^{2},$$
$$C^{40} H^{16} + C^{40} H^{12} O^{3} Az^{4}.$$

La première formule est conforme à la théorie des substitutions dans sa préparation; car 1 équivalent d'hydrogène y est remplacé par 1 équivalent d'oxigène. On y retrouve toujours un radical à 56 atomes ou mieux à 28 équivalens. On peut isoler ce radical par la chaux; c'est la naphtalase.

La seconde formule fait entrer ce corps dans la classe des amides, puisqu'il peut régénérer la naphtaline sous l'influence des alcalis et de l'eau. Mais tout en le laissant dans la classe des amides, cela ne prouve nullement que les atomes sont disposés ainsi. En outre cette formule n'est pas conforme à la théorie des substitutions.

La troisième formule n'est pas prouvée; mais elle n'est pas impossible, car la chaux en dégage de l'ammoniaque, et le radical hypothétique (l'acide naphtalosique $C^{40} H^8 O^4$) est conforme à la théorie des substitutions.

La quatrième représente une combinaison de naphtaline et de nitronaphtalèse. Mais si cette formule est vraie, n'est-il pas évident que l'on doit obtenir, avec la nitronaphtalèse et la chaux, de la naphtalase? Cependant je n'ai pu en trouver la plus légère trace, quoiqu'il soit si facile d'en découvrir la présence à l'aide de l'acide sulfurique.

J'adopterai donc la première formule qui est encore prouvée d'une manière remarquable par l'action que le chlore et le brôme exercent sur le corps qu'elle représente.

Le chlore le transforme en chloronaphtalose et le brôme en bromonaphtalèse.

Le chlore et le brôme agissent donc sur lui comme sur le nitrite de potasse, en chassant l'acide nitreux sans substitution, et en remplaçant l'atome d'oxigène par 1 équivalent ou 2 atomes.

Par les mêmes raisons et par analogie, je représen-

terai la formule de la nitronaphtalèse de la manière suivante :

$$C^{40}\ H^{12}\ O^{2} + 2\,Az^{2}\ O^{3};$$

et non par $C^{40}\ H^{12} \quad + 2\,Az^{2}\ O^{4}$.

Je ne sais si on peut isoler le radical de la première. La seconde est celle d'un amide. Je terminerai ce mémoire par un tableau des combinaisons de la naphtaline, comparées avec celles de l'hydrogène bicarboné et de la benzine.

Radicaux à 28 équivalens et à 4 volumes.

$C^{40}\ H^{16}$..............	naphtaline ou naphtalène radical fondamental.
$C^{40}\ H^{16} + S\ O^{3}$...	sulfate de naphtalène.
$C^{40}\ H^{14}\ Br^{2}$..........	bromonaphtalase.
$C^{40}\ H^{12}\ Br^{4}$..........	bromonaphtalèse.
$C^{40}\ H^{14}\ Cl^{2}$..........	chloronaphtalase.
$C^{40}\ H^{14}\ Cl^{2} + H^{2}\ Cl^{2}$.	hydrochlorate de chloronaphtalase.
$C^{40}\ H^{12}\ Cl^{4}$..........	chloronaphtalèse.
$C^{40}\ H^{12}\ Cl^{4} + H^{4}\ Cl^{4}$.	hydrochlorate de chloronaphtalèse.
$C^{40}\ H^{12}\ Cl^{4}$..........	parachloronaphtalèse.
$C^{40}\ H^{12}\ Cl^{4} + Cl^{16}$....	perchloronaphtalèse.
$C^{40}\ H^{12}\ Cl^{4} + Br^{8}$....	bromure de chloronaphtalèse.
$C^{40}\ H^{8}\ Cl^{8}$...........	chloronaphtalose.
$C^{40}\ H^{14}\ O$............	naphtalase.
$C^{40}\ H^{14}\ O + Az^{2}\ O^{3}$.	nitronaphtalase.
$C^{40}\ H^{12}\ O^{2} + 2\,Az^{2}\ O^{3}$	nitronaphtalèse.
$C^{40}\ H^{14}\ O + S\ O^{3}$....	sulfate bleu ?

Radicaux à 18 équivalens et à 4 volumes.

$C^{24}\,H^{12}$..............	benzène ou benzine, radical fondamental.
$C^{24}\,H^6\,Cl^6 + H^6\,Cl^6$..	hydrochlorate de chlorobenzène.
$C^{24}\,H^{10}\,O + Az^2\,O^3$..	nitrobenzide.

Radicaux à 8 équivalens et à 4 volumes.

$C^8\,H^8$................	éthérène, radical fondament.
$C^8\,H^8 \quad + S\,O^3$....	sulfate d'éthérène (éther sulfurique).
$C^8\,H^8 \quad + H^2\,Cl^2$ ..	hydrochlorate d'éthérène (éth. hydrochlorique).
$C^8\,H^6\,Cl^2 + H^2\,Cl^2$ ..	hydrochlorate de chloréthérase (liqueur des Holland.).
$C^8\,H^6\,Cl^2$............	chloréthérase.
$C^8\,Cl^8$................	chloréthérose (chlorure de carbone).
$C^8\,Cl^8 \quad + Cl^4$	perchloréthérose (sesquichlorure).

Ce tableau représente des formules conformes à la théorie des substitutions et aux réactions; car on peut enlever $H^2\,Cl^2$ à la liqueur des Hollandais, et on peut chasser Cl^4 du sesquichlorure par la chaleur.

De l'examen comparé de ces tableaux je conclus :

1° Qu'avec le chloréthérase et le chlore on fera un corps analogue au perchloronaphtalèse, ou au chloronaphtalose, ou bien on retombera sur le sesquichlorure de carbone;

2° Qu'avec l'éthérène et de l'acide nitrique on pourra faire l'analogue de la nitronaphtalase, c'est-à-dire $C^8 H^6 O + Az^2 O^3$.

3° Qu'avec les chlorures de naphtaline on pourra obtenir les analogues des deux chlorures de carbone, c'est-à-dire ($C^{40} Cl^{16}$) et ($C^{40} Cl^{16} Cl^8$), et peut-être la série $C^{40} H^4 X^{12}$.

Sur le Benzoyle et la Benzimide;

Par M. Aug. Laurent.

Dans un travail remarquable sur les combinaisons benzoïques, MM. Wœhler et Liebig ont été conduits à admettre l'existence d'un radical qui aurait pour formule $C^{28} H^{10} O^2$. Ce radical, qu'ils ont nommé benzoyle, n'a pas encore été isolé, quoiqu'on connaisse plusieurs de ses combinaisons avec l'hydrogène, l'oxigène, le chlore, etc., qui constituent l'essence d'amandes amères, l'acide benzoïque, le chlorure de benzoyle, etc.

M. Éd. Laugier m'ayant remis une matière résinoïde, qu'il avait obtenue en distillant de l'essence d'amandes amères, j'ai trouvé, en l'examinant, de nouvelles combinaisons qui se rattachent au benzoyle, et à l'aide desquelles je suis parvenu à isoler ce radical. Cette matière résinoïde ne s'est formée qu'une seule fois, lorsqu'on a employé, dans la rectification de l'essence, de l'eau de puits au lieu d'eau de Seine; elle a été recueillie dans les récipiens. Elle renferme au moins trois substances

différentes : 1° une huile, qui renferme de l'essence d'amandes amères; 2° de la benzoïne; 3° un corps cristallisé, que je nomme benzimide. En traitant cette matière par un peu d'alcool bouillant, on dissout l'huile et la benzoïne. La dissolution, par le refroidissement, laisse déposer de la benzimide; on filtre et on concentre la dissolution, la benzoïne cristallise et l'huile reste en partie dans la liqueur. On reprend la benzimide et le résidu par assez d'alcool bouillant pour tout dissoudre; par le refroidissement on obtient des flocons blancs, composés d'aiguilles microscopiques de benzimide. On pourrait encore traiter la matière résinoïde par un peu d'éther, qui dissoudrait l'huile et un peu de benzoïne, et verser sur le résidu assez d'alcool pour tout dissoudre par l'ébullition; la benzamide cristalliserait la première, la benzoïne ensuite. On purifie ces deux substances par de nouvelles cristallisations.

Benzimide.

Est blanche, inodore; elle se présente sous la forme d'une masse floconneuse excessivement légère, un peu nacrée et composée de petites aiguilles ou lamelles. Elle est insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool et l'éther bouillans. L'esprit de bois paraît en dissoudre davantage. Chauffée sur un verre de montre, elle entre en fusion, puis elle se volatilise sans se décomposer; par le refroidissement, elle se solidifie, à la température de 167°, en une masse composée de petits mamelons radiés. Si on met le feu à sa vapeur sur une feuille de platine, elle continue à brûler seule avec une flamme rouge, fu-

ligineuse, et elle laisse un résidu brun-noir. L'acide nitrique, concentré et chaud, la dissout facilement, sans dégagement de vapeurs rouges ; l'eau et l'ammoniaque ne la précipitent pas de cette dissolution. Si on la mêle avec un peu d'alcool et d'acide nitrique, et si on chauffe, il se dégage des vapeurs rouges, et, au bout de quelques instans, il se rassemble à la surface de l'acide une huile incolore. Cette huile est plus pesante que l'eau ; chauffée avec une dissolution de potasse, il se dégage une vapeur qui brûle comme l'alcool, et on obtient un sel qui, décomposé par l'acide hydrochlorique, laisse déposer de l'acide benzoïque ; cette huile est donc de l'éther benzoïque. L'acide nitrique, au milieu duquel il s'est formé, laisse dégager de l'ammoniaque lorsqu'on le chauffe avec de la potasse.

L'acide hydrochlorique bouillant dissout la benzimide ; l'eau ni l'ammoniaque ne précipitent cette dissolution.

L'acide sulfurique de Nordhausen froid la dissout en prenant une belle couleur bleu indigo foncé. Mais il faut, pour que cette couleur paraisse, que la benzimide soit parfaitement sèche ; car la présence de l'humidité suffit pour la faire passer au vert-émeraude foncé, puis au jaune. Si on en chauffe un peu dans un tube avec de l'acide sulfurique ordinaire, on obtient d'abord une très belle couleur verte qui ne tarde pas à devenir jaune, puis noir ; alors il se sublime de l'acide benzoïque.

La potasse bouillante ne l'attaque pas ; mais si on la chauffe avec de la potasse en morceaux arrosés de quelques gouttes d'alcool, il se dégage de l'ammoniaque, et on obtient du benzoate de potasse.

La benzimide, soumise à l'analyse, m'a donné, sur

0gr,377			
1 ,057	d'acide carboniq. renfermant	carbone.	0,29223
0 ,168	d'eau	» hydrog.	0,01865
		oxigène et azote	0,06612
			0,37700

J'ai déterminé l'azote dans une autre analyse; mais, n'ayant pas les instrumens nécessaires pour opérer exactement, je ne puis donner qu'une approximation. J'en ai trouvé environ 7 p. 100.

Ces nombres conduisent à la formule suivante :

		Calculé.	Trouvé.
C^{28}	1069,88	74,99	74,86
H^{12}	68,64	4,80	4,94
O^{2}	200,00	14,02	13,20
Az	88,51	6,19	7,00
	1427,03	100,00	100,00

La benzimide peut être représentée par du bibenzoate d'ammoniaque qui aurait perdu quatre atomes d'eau;

$$2\ C^{28}\ H^{10}\ O^{3} + H^{6}\ Az - H^{4}\ O^{2},$$

c'est-à-dire, par un atome de benzoyle combiné avec un nouvel amide ou imide renfermant moins d'hydrogène que l'amide ordinaire.

$$C^{28}\ H^{10}\ O^{2} + H\ Az.$$

Il est alors facile de concevoir la formation de l'acide benzoïque et de l'ammoniaque, qui a lieu par suite de la décomposition de deux atomes d'eau lorsqu'on chauffe

la benzimide avec de la potasse ou de l'acide sulfurique ; on a en effet,

1° Par l'acide sulfurique :

$$(C^{28}\,H^{10}\,O^{2} + H\,Az) + H^{2}\,O + \tfrac{1}{2}\,S\,O^{3} = \tfrac{1}{2}\,(S\,O^{3} + H^{6}\,Az^{2}) + C^{28}\,H^{10}\,O^{3}.$$

2° Par la potasse :

$$(C^{28}\,H^{10}\,O^{2} + H\,Az) + (H^{2}\,O + O\,K) = (C^{28}\,H^{10}\,O^{3} + O\,K) + H^{3}\,Az).$$

3° Par l'acide nitrique et l'alcool :

$$(C^{28}\,H^{10}\,O^{2} + H\,Az + \tfrac{1}{2}\,Az^{2}\,O^{5} + (H^{8}\,C^{8} + H^{4}\,O^{2}) = \underbrace{(C^{28}\,H^{10}\,O^{3} + H^{8}\,C^{8} + H^{2}\,O)}_{\text{éther benzoïque.}} + \tfrac{1}{2}\,(Az^{2}\,O^{5} + H^{6}\,Az^{2}).$$

MM. Wœhler et Liebig ont fait connaître un composé analogue, la benzamide ; mais elle correspond au benzoate neutre d'ammoniaque. L'acide benzoïque est donc jusqu'à présent le seul qui donne deux amides. C'est sans doute trop se presser que de tirer de ce fait la conclusion suivante : les sels ammoniacaux peuvent donner naissance à deux amides ; les uns renferment l'azoture d'hydrogène $H^{4}\,Az^{2}$, et correspondent aux sels neutres comme l'oxamide, la benzamide ; les autres renferment le biazoture d'hydrogène $H\,Az$, et correspondent aux bisels, comme la succinimide et la benzimide.

La Benzoïne.

A déjà été reconnue dans l'essence d'amandes amères, et on peut l'obtenir facilement en mettant cette huile en contact avec la potasse.

Celle que j'ai obtenue fondait à 112° au lieu de 120°, comme la benzoïne préparée par la potasse. Cette différence tient probablement à la présence d'un peu d'huile, dont je n'ai pas cherché à la débarrasser complétement parce que j'en avais trop peu.

Tenant beaucoup à connaître la nature de cette substance, puisque c'est avec elle que j'ai préparé le benzoyle, j'en ai fait l'analyse, et j'ai obtenu les résultats suivans :

0gr,450	benzoïne,			
1 ,280	d'acide carboniq.	renfermant	carbone	0,35395
0 ,234	d'eau	»	hydrog.	0,02597
			oxigène	0,07010
				0,45000

Ils conduisent à la formule suivante :

		Calculé.	Trouvé.
C^{28}	1069,88	79,4	78,652
H^{12}	75,00	5,6	5,772
O^{2}	200,00	15,0	15,577
	1344,88	100,0	100,000

Ces nombres s'accordent avec ceux qui ont été donnés par MM. Wœhler et Liebig, qui ont fait voir que ce corps était isomère avec l'hydrure de benzoyle.

Benzoyle.

Désirant savoir si la benzoïne différait de l'hydrure de benzoyle par l'arrangement de ses atomes ou par leur condensation, c'est-à-dire, par sa capacité de saturation, j'y ai fait passer un courant de chlore, en ayant soin de

la tenir en fusion pendant que ce gaz se dégageait. Il y a eu formation d'acide hydrochlorique et production d'un nouveau corps, le benzoyle. Pour purifier celui-ci, je l'ai dissous dans l'alcool et je l'ai fait cristalliser. Il possède les propriétés suivantes : il est légèrement jaunâtre, peut-être incolore, inodore, insipide, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther, qui l'abandonnent par l'évaporation spontanée, sous la forme de beaux prismes à six pans réguliers, dont tous les angles sont de 120° ; ils sont terminés par des sommets à 3 faces pentagonales. Ils appartiennent donc au système rhomboédrique. Leur cassure est vitreuse ; mâchés, ils produisent une sensation désagréable, semblable à celle qu'on éprouve avec le soufre. Quelques uns présentent un accident assez singulier ; ils sont percés suivant leur axe d'un trou polyédrique, ayant ses faces parallèles aux pans du prisme (1). Il est fusible et volatil sans décomposition. Par le refroidissement, il se solidifie, entre 90° et 92°, en une masse fibreuse.

Ayant fait bouillir quelques centigrammes de ce corps avec l'acide nitrique, il s'est réuni à la surface de l'acide en une goutte huileuse, qui est restée liquide un quart d'heure après le refroidissement ; et, lorsque j'ai voulu l'enlever pour l'examiner, il s'est solidifié brusquement, sans avoir subi d'altération. Il est remarquable de voir

---

(1) Depuis, j'ai remarqué la même chose dans des cristaux de nitrate de potasse obtenus dans une préparation de bichrômate ; les trous étaient remplis du liquide dans lequel le cristal s'était formé. Je me rappelle aussi avoir vu, dans les tas de scories des usines de Freyberg, des tubes creux prismatiques à 6 faces d'oxisulfure de zinc, à ce que je crois.

qu'un corps, qui cristallise subitement à 92°, puisse rester en petite quantité liquide jusqu'à 20° ou 25°. J'ai déjà vu la même chose sur la nitronaphtalase; mais la différence de temps et de température n'était pas aussi grande. Chauffé sur une feuille de platine, il s'enflamme et continue à brûler seul avec une flamme rouge et fuligineuse, sans laisser de résidu.

L'acide sulfurique chaud le dissout et l'eau le précipite de cette dissolution. Chauffé avec du potassium, il fond et paraît s'altérer un peu; en augmentant la température, il y a dégagement de lumière, accompagnée d'une vapeur violette, et dépôt de charbon. La potasse, en dissolution dans l'eau et bouillante, ne l'altère pas; mais si on se sert d'une dissolution alcoolique, celle-ci prend la couleur de la teinture de tournesol; elle disparaît en prolongeant l'ébullition. L'eau que l'on y verse ensuite ne précipite rien. Si on évapore la dissolution à sec, on obtient un sel qui, mis en contact avec un excès d'acide sulfurique concentré, s'y dissout en prenant une couleur rose de la plus grande beauté et dont la nuance est comparable à celle de la laque carminée. Si on étend l'acide avec un peu d'eau, la couleur disparaît, et il se réunit à la surface du liquide une huile incolore qui ne tarde pas à cristalliser. C'est cette matière cristalline qui devient rose par le contact de l'acide sulfurique. Lorsqu'on la chauffe seule, elle devient également rose, puis elle brunit et se décompose. Pour m'assurer si le benzoyle renfermait du chlore, j'en ai fait passer sur de la chaux chauffée au rouge : il s'est formé du carbonate de chaux, accompagné d'un léger dépôt de charbon, et il s'est dégagé une matière huileuse. La chaux, traitée par l'acide

nitrique, n'a pas donné de précipité avec le nitrate d'argent. Je l'ai analysé et j'ai obtenu, sur

I. 0gr,500

1,458 d'acide carbon. renferm.	carbone	0,402150
0,221 d'eau »	hydrog.	0,024531
	oxigène	0,073319
		0,500000

II. 0gr,500

1,461 d'acide carbonique renferm.	carbone	0,40397
0,221 d'eau »	hydrog.	0,02386
	oxigène	0,07217
		0,50000

ce qui conduit à la formule suivante :

			Trouvé.	
		Calculé.	I.	II.
C^{28}.....	1069,88	80,32	80,43	80,79
H^{10}....	62,40	4,68	4,91	4,77
O^{2}.....	200,00	15,00	15,66	14,44
	1332,28	100,00	100,00	100,00

qui est celle du radical benzoyle.

Puisque le chlore enlève deux atomes d'hydrogène à la benzoïne sans substitution, il faut que, dans ce corps, les atomes soient disposés dans un ordre différent de celui de l'hydrure de benzoyle ; et si on applique les deux lois suivantes, que M. Dumas a établies dans sa théorie des substitutions, il sera facile de démêler cet arrangement :

1re Quand un corps hydrogéné est soumis à l'action

du chlore, par chaque atome d'hydrogène qu'il perd, il gagne un atome de chlore;

2e Quand le corps hydrogéné renferme de l'eau, celle-ci perd son hydrogène sans que rien le remplace.

Puisque la benzoïne perd deux atomes d'hydrogène sans substitution, ils doivent y être à l'état d'eau combinée avec un nouveau radical $C^{28}\ H^{10}\ O$.

Les deux équations suivantes montrent quelle est l'action du chlore sur la benzoïne et l'hydrure de benzoyle.

$$\underbrace{(C^{28}\ H^{10}\ O^{2} + H^{2})}_{\text{hydrure.}} + Cl^{4} = \underbrace{(C^{28}\ H^{20}\ O^{2} + Cl^{2})}_{\text{chlorure de benzoyle.}} + H^{2}\ Cl^{2}.$$

$$\underbrace{(C^{28}\ H^{10}\ O + H^{2}\ O)}_{\text{benzoïne.}} + Cl^{2} = \underbrace{(C^{28}\ H^{10}\ O + O)}_{\text{benzoyle.}} + H^{2}\ Cl^{2}.$$

On pourrait en conclure que le corps que j'ai obtenu n'est pas le benzoyle, mais son isomère, et qu'on doit le représenter par la formule suivante :

$$C^{28}\ H^{10}\ O + O.$$

Mais rien n'empêche que l'oxigène de l'eau passe dans le radical, puisque l'on voit la benzoïne, traitée par la potasse, donner de l'acide benzoïque.

Je manque de renseignemens pour expliquer la formation de la benzimide et de la benzoïne dans la préparation de l'essence d'amandes amères. L'équation suivante fait voir que cette essence peut se représenter par de la benzoïne, de la benzimide et de l'hydrogène carboné, qui pourrait passer à l'état d'alcool, ou d'éther benzoïque, ou se dégager; mais rien ne prouve qu'il en soit ainsi, et on ne conçoit pas comment de l'eau chargée de sulfate ou

de carbonate de chaux pourrait opérer cette transformation :

$$\underbrace{2\,(C^{28}\,H^{12}\,O^{2} + C\,Az^{1/2}\,H^{1/2})}_{\text{essence.}} = \underbrace{(C^{28}\,H^{10}\,O^{2} + H^{2})}_{\text{benzoïne.}} + \underbrace{(C^{28}\,H^{10}\,O^{2} + H\,Az)}_{\text{benzimide.}} + H^{2}\,C^{2}.$$

Action des Acides étendus sur le Sucre;

PAR M. MALAGUTI,

Chimiste attaché au laboratoire de recherches de la manufacture royale de porcelaine de Sèvres.

On n'a jamais étudié sous un point de vue général l'action des acides sur le sucre. Les ouvrages de chimie, qui rassemblent les faits pour les généraliser, ne parlent que de l'action partielle de quelques acides : Que l'acide nitrique, par exemple, change le sucre d'abord en acide oxalhydrique, ensuite en acide oxalique; que l'acide sulfurique étendu change, à froid, le sucre de canne en sucre de raisin ; que les acides hydrochlorique et sulfurique décomposent, à chaud, le sucre de canne, et produisent de l'acide ulmique ; que l'acide arsénique colore une dissolution de sucre en rouge d'abord, ensuite en pourpre et en brun ; enfin, quelques acides organiques, par leur action, ôtent au sucre la propriété de cristalliser, même après qu'on les a neutralisés.

Je me propose de prouver, qu'en général, les acides étendus, même très étendus, sous l'influence d'une tem-

péiature qui peut ne pas dépasser + 95° centig., agissent d'une manière identique sur le sucre de canne, et que le résultat toujours uniforme de leur action peut être exprimé par de l'acide ulmique et formique, s'il y a présence d'air atmosphérique, et par de l'acide ulmique seulement, s'il n'y a pas d'air atmosphérique.

En faisant des expériences pour connaître la nature du précipité qui se forme lorsqu'on fait bouillir du nitrate d'argent avec une dissolution de sucre, je remarquai, que même après avoir séparé assez de précipité pour obtenir, par la calcination, tout l'argent qui se trouvait dans le nitrate employé, j'obtenais toujours, par l'ébullition, un précipité à la vérité différent du premier, et, de plus, les vapeurs qui s'échappaient du matras avaient une odeur particulière. Il me fut facile de conclure, que la cause du dernier précipité n'était nullement due au nitrate d'argent, mais bien à l'acide nitrique, et que celui-ci, tout en agissant, n'était point décomposé, car le précipité était au delà de toute proportion avec l'acide nitrique du nitrate d'argent décomposé.

Cette singulière et nouvelle action de l'acide nitrique sur le sucre m'engagea à faire une expérience directe. Je mis dans un matras 4 grammes d'acide nitrique concentré, et une dissolution faite avec 50 gram. de sucre et 150 gram. d'eau distillée; j'adaptai au col du matras, plongé dans un bain d'eau, un long tube vertical, plié en zig-zag, et abrité des vapeurs du bain par un écran, afin que tout ce qui pouvait s'évaporer de l'intérieur du matras se condensât et y retombât. Au bout de 15 heures environ d'ébullition, la dissolution s'était colorée en rouge foncé, et tenait en suspension une matière noi-

râtre, qui, regardée par réflexion, se présentait en partie sous la forme de petites paillettes miroitantes : en partie, dis-je, car il y avait une partie de la matière qui avait un aspect terne et tout à fait pulvérulent. L'ébullition fut continuée pendant 80 heures. La dissolution était d'un rouge très foncé, sentait les fourmis, et le dépôt était abondant. Je séparai, par la filtration, le dépôt noirâtre, et par la distillation au bain-marie, une liqueur acide. Le dépôt noirâtre se dissolvait en partie dans l'ammoniaque. La partie soluble avait tous les caractères de l'acide ulmique, ce qui fut confirmé par l'analyse : la partie insoluble n'avait aucun caractère saillant. Dans la liqueur distillée, je reconnus facilement l'acide formique.

Je me propose d'appeler *ulmin*, la matière noire insoluble dans l'ammoniaque, et ceci pour faciliter l'intelligence de ce mémoire, et non pas pour lui imposer un pareil nom.

La difficulté de constater si l'acide nitrique se trouvait encore en totalité après l'expérience, ébranlait ma conviction sur la passivité du rôle de l'acide nitrique. D'ailleurs ne comptant pas beaucoup sur les actions spécifiques, je conçus l'idée que d'autres acides agiraient de la même manière que l'acide nitrique. J'essayai avec l'acide sulfurique dans les mêmes circonstances, et l'essai eut tout le succès que je pouvais désirer. Les acides hydrochlorique, phosphorique, phosphoreux, arsenique, arsénieux, oxalique, tartrique, racémique, citrique, oxalhydrique, donnèrent le même résultat. Je ne remarquai d'autre différence, qu'autant que l'énergie ou la puissance des acides diminuait, il fallait augmenter

la proportion de l'acide; mais dans le but de ne pas être obligé à perdre un temps considérable, car le résultat était toujours le même avec une faible proportion d'un acide un peu énergique. Une plus ou moins grande quantité d'acide agira plus tôt ou plus tard, mais elle agira toujours.

0,372 gram. acide sulfurique réel, dans une dissolution de 100 gram. sucre et 300 gram. d'eau, ont commencé à produire un dépôt, après 35 heures d'ébullition.

2,399 gram. acide sulfurique réel ont agi après 14 $\frac{1}{2}$ heures d'ébullition.

6,210 gram. ont agi après 9 heures.

14,746 gram. ont agi après 2 heures.

J'ai trouvé, par l'expérience, que pour avoir un commencement d'action, dans le même laps de temps, avec des acides d'une force différente, il faut augmenter la quantité de l'acide moins puissant, en telle proportion, qu'en supposant les acides essayés divisés en trois séries de force décroissante, on aurait à peu près le rapport : 1 : 10 : 16. A la première série appartiennent les acides sulfurique, hydrochlorique, nitrique; à la seconde, les acides oxalique, tartrique, racémique, citrique, oxalhydrique; à la troisième, les acides phosphorique, phosphoreux, arsénique, arsénieux.

C'est avec l'acide sulfurique et l'acide hydrochlorique, que j'ai constaté d'une manière absolue, que les acides se trouvaient en entier dans la dissolution après l'expérience. J'avais fait bouillir au bain-marie, pendant 60 heures, deux dissolutions de 50 gram. de sucre en 150 gram. d'eau chacune; l'une des deux dissolutions contenait 2,659 gram. d'acide sulfurique réel; l'autre

2,072 gram. d'acide hydrochlorique réel. Après avoir séparé, par la filtration, le dépôt noir, je traitai celle des deux dissolutions qui contenait l'acide hydrochlorique, par du nitrate d'argent, et l'autre par du nitrate de baryte. Je jetai sur un filtre les deux précipités, je les lavai d'abord à l'acide nitrique étendu, ensuite à l'eau bouillante. Le chlorure d'argent était équivalent à 1,997 gram. acide hydrochlorique, et le sulfate de baryte renfermait 2,587 gram. acide sulfurique. La différence est trop petite pour ne pas être attribuée à une erreur de manipulation.

La lucidité de cette expérience, et l'identité du résultat, malgré la différence des acides, permettent d'admettre, que tous les acides n'agissent, dans ces circonstances, que par leur présence matérielle.

Il aurait fallu trop de temps pour essayer avec tous les acides; mais je pense qu'un fait qui est constant avec une douzaine d'acides, peut être généralisé, sauf l'influence que pourrait exercer sur le résultat le peu de stabilité de l'acide employé.

Mais si l'acide n'entre pour rien dans cette transformation du sucre, il faudra que l'eau ou l'air y entrent, car on peut s'expliquer l'action passive d'un acide, lorsqu'il s'agit de convertir le sucre en acide ulmique, puisque ces deux corps ont la même expression élémentaire, à de l'eau près, comme cela est rendu évident par l'égalité suivante :

Sucre. Acide ulmique. Eau.

$$C^{12}\ H^{22}\ O^{11} = C^{12}\ H^{12}\ O^{6} + 5\,(O\ H^{2});$$

mais on ne peut pas s'en rendre compte, quand il

s'agit de transformer du sucre en acide formique. Ici il y a oxigénation, comme cela est encore démontré par l'égalité suivante :

$$\underset{\text{Sucre.}}{(C^{12}\ H^{22}\ O^{11})} + O^{12} = \underset{\text{Acide formique.}}{6(C^{2}\ H^{2}\ O^{3})} + \underset{\text{Eau.}}{5(O\ H^{2})}.$$

Les deux expériences suivantes vont résoudre cette question.

Je disposai un appareil de manière que son atmosphère intérieure fût constamment formée d'acide carbonique. Dans l'appareil il y avait une dissolution de sucre acidulée. Après 15 heures d'ébullition, il y eut dépôt d'acide ulmique et d'ulmin, et, après 30 heures, on n'y trouva pas assez d'acide formique pour être décélé par les réactifs, tandis qu'en présence de l'air atmosphérique, l'apparition de l'acide formique a lieu quelques heures après l'apparition de l'acide ulmique.

L'autre expérience consistait en un appareil disposé de façon à pouvoir analyser à volonté l'air atmosphérique qui se trouvait constamment dans l'intérieur de l'appareil. Il s'agissait d'un matras, dont le col était muni d'un tube recourbé de manière à monter dans le haut d'une cloche à robinet, contenant de l'air; la cloche nageait dans une éprouvette remplie de mercure : c'était le gazomètre de Gay-Lussac. J'avais soin d'analyser un peu d'air du gazomètre tous les jours après l'ébullition, qui était ordinairement de 6 heures. J'avais déjà fait sept analyses, la décomposition du sucre était fort avancée, et je n'avais pas retrouvé la moindre trace d'hydrogène, mais bien une diminution progressive d'oxigène.

L'eau et l'acide n'étaient donc pour rien dans la for-

mation de l'acide formique, mais l'air atmosphérique en était la seule cause, sous l'influence de l'acide.

Il me restait à faire deux recherches. Connaître la composition chimique de l'ulmin, et constater si quelqu'autre produit était échappé à mes observations.

L'ulmin dont je me suis servi dans mes analyses a été préparé en différentes occasions; et comme j'ai pu remarquer qu'il est très difficile de le débarrasser complétement de l'ammoniaque qui a servi à le séparer de l'acide ulmique, j'en ai fait la séparation par la potasse; je l'ai lavé par décantation, à l'eau pure d'abord, ensuite à l'eau aiguisée d'acide sulfurique, et encore avec de l'eau pure, s'il y restait du sel de potasse, malgré les lavages. Je pouvais en déduire la quantité en en brûlant un poids connu.

La moyenne de trois analyses par l'oxide de cuivre a donné :

Hydrogène........	4,72
Carbone..........	57,39
Oxigène..........	37,89
	100,00

Ces analyses donnent la formule $H^2 C^2 O^1$. Si on corrige le poids d'après la composition atomique, on trouve pour 100 parties :

Hydrogène........	4,69
Carbone..........	57,64
Oxigène..........	37,67
	100,00

Plus tard je reviendrai sur cette matière, dont la composition est identique avec celle de l'acide ulmique.

J'avais épuisé toutes les ressources que les réactifs pouvaient me donner pour découvrir quelqu'autre produit, outre ceux que j'avais déjà remarqués. Néanmoins je voulus essayer une expérience décisive.

Tout ce qui n'était ni acide formique, ni acide ulmique, ni ulmin, devait être du sucre modifié, rendu incristallisable même, mais toujours du sucre fermentescible; je me proposai d'en doser la quantité qui ne se transformait pas après une longue ébullition dans l'eau acidulée par l'acide carbonique, qui se serait dégagé par suite de la fermentation, et d'en chercher la différence dans les produits obtenus. De cette manière, je ne parvenais pas seulement à doser la quantité relative des produits connus, mais aussi je pouvais avoir un indice de l'existence ou de la non-existence de quelqu'autre substance qui me fût échappée.

Je montai un appareil au bain-marie, disposé de manière à condenser les vapeurs de l'intérieur du matras, où se trouvait une dissolution de 40 gram. sucre candi, 120 gram. d'eau distillée, et 2 gram. acide sulfurique réel. Après 84 heures d'ébullition, j'obtins, par filtration, une quantité assez considérable d'ulmin et d'acide ulmique. Je versai dans la dissolution filtrée un excès de bouillie de carbonate de baryte artificiel, et j'eus ainsi le sucre non transformé, et l'acide formique en partie sous la forme de formiate de baryte. Avec de l'acide sulfurique étendu, je précipitai toute la baryte du formiate, ayant un soin scrupuleux de ne pas verser un excès d'acide sulfurique. Je distillai, et comme je n'avais pas à

craindre l'action d'aucun acide sur le sucre non transformé (outre celle de l'acide formique même, qui diminuait à mesure que la distillation avançait), j'ajoutai de l'eau au liquide, et je distillai jusqu'à ce que toute réaction acide, soit de la liqueur qui distillait, soit du résidu, fût terminée. Le liquide distillé fut saturé avec du carbonate de soude concentré, et bouilli avec une dissolution de chlorure de mercure. L'acide carbonique qui se dégage, et qui fut changé par une dissolution de chlorure de barium ammoniacal en carbonate de baryte, donna 23,724 gram. de ce sel, ce qui équivaut à 1,470 gram. carbone, et à 4,473 gram. acide formique anhydre.

La moitié du résidu de la distillation, qui contenait le sucre non transformé, fut mise à fermenter, et l'acide carbonique dégagé donna, par le calcul, 9,362 sucre candi, qui, multiplié par 2, donne 18,724.

Le dépôt noirâtre, composé d'ulmin et d'acide ulmique, et qui avait été réuni sur un filtre, fut desséché à + 100 centigrades (100 degrés n'étant pas suffisans pour le débarrasser de toute l'eau hygrométrique). Il pesait 13,011 gram., équivalant à 7,499 gram. carbone.

Il me reste maintenant à chercher 21,276 gram. sucre candi, soustraits aux 40 gram. soumis à l'expérience, dans les quantités trouvées d'acide formique, d'acide ulmique et d'ulmin. Mon but est de trouver le carbone de ces trois produits, et de le comparer à celui du sucre disparu.

4,473 gr.	acide formique.......	= carbone	1,470
13,011 gr.	acide ulmique et ulmin	= »	7,499
			8,969
21,276 gr.	sucre candi...........	= carbone	9,058

Une différence en moins est inévitable, si on considère d'abord que l'acide ulmique est légèrement soluble; ensuite le procédé a exigé trop de manipulations, pour ne pas admettre une perte encore plus considérable.

Cette dernière expérience m'a prouvé, à l'évidence, qu'après l'action prolongée des acides étendus sur le sucre, tout ce qui n'est pas acide formique, ni acide ulmique, ni ulmin, est absolument du sucre.

Maintenant que les faits sont là, il est facile de formuler une théorie, autant que possible débarrassée d'hypothèses.

Mais avant tout, je m'empresse de faire remarquer, qu'effectivement ce n'est pas sur du sucre de canne que les acides agissent, mais bien sur du sucre de raisin.

En effet, un indice d'action n'est jamais sensible qu'au bout de 15 à 20 heures; et c'est justement après une ébullition de 15 à 20 heures que le sucre de canne commence à perdre de sa force polarisante, c'est-à-dire, il commence à s'altérer et devenir sucre incristallisable et sucre de raisin.

Ce fait fut observé, il y a trois ans, par M. Pelouze et moi. Nous parvînmes, à l'aide d'une très longue ébullition dans l'eau, à changer une certaine quantité de sucre de canne en sucre de raisin, très bien cristallisé, et en sucre incristallisable. Si on ajoute, qu'à l'action

de l'eau est unie celle d'un acide, quoique faible, ce ne sera pas trop hasarder, si on ad[illegible]t qu'après ce temps d'ébullition, le sucre de canne commence à se transformer en sucre de raisin. J'ai encore remarqué que, dans les premiers jours d'action, le dépôt d'ulmin et d'acide ulmique est moins abondant que les jours successifs, ce qui prouverait que plus il y a de sucre de raisin, plus il y a de prise pour l'acide. En outre, la présence de l'acide formique doit elle-même influer, soit sur la plus prompte transformation du sucre de canne en sucre de raisin, soit sur la transformation de celui-ci en acide ulmique et formique. C'est ici que j'insiste pour faire remarquer la singularité de l'action des acides sur le sucre de canne. D'abord, par l'ébullition, ils font que l'eau se combine avec lui, et on a du sucre de raisin; ensuite ils lui en enlèvent, et on a de l'acide ulmique. Enfin, rien ne prouve mieux que les acides agissent sur le sucre de raisin, et non sur le sucre de canne, que l'ébullition d'une dissolution de sucre de raisin avec une petite quantité d'un acide : au bout de très peu de temps, on commence à voir le dépôt d'ulmin et d'acide ulmique. Et, en effet, dans mes expériences, j'aurais donné la préférence au sucre de raisin, si j'avais pu compter sur sa pureté.

Le rapport qui existe entre la quantité trouvée des produits, donne justement l'égalité suivante :

Sucre de raisin.

$$3(C^{12} H^{28} O^{14}) + 6\,O = \begin{cases} 1\,(C^{30} H^{20} O^{15}) = \text{ac. ulmique.} \\ 3\,(C^{2} \;\; H^{2} \;\; O^{3}) = \text{ac. formiq.} \\ 24\,(\;\; H^{2} \;\; O\;) = \text{eau.} \end{cases}$$

En effet, 13,011 acide ulmique et ulmin, est à 4,473

acide formique, comme un atome du premier est à trois atomes du second.

On doit donc admettre théoriquement, que les acides étendus agissent uniformément sur le sucre de canne, en le transformant d'abord en sucre de raisin, ensuite en acide ulmique, et (s'il y a de l'air atmosphérique) en acide formique. Je ne puis rien dire d'après l'expérience, mais je suppose que les acides faibles agissent de la même manière sur la gomme et l'amidon. La gomme, d'après les expériences de MM. Biot et Persoz, se change en sucre fermentescible, par l'action des acides faibles; on sait que l'eau seule peut transformer l'amidon en sucre de raisin.

Pour augmenter l'importance de cette action générale des acides très faibles, j'ajouterai qu'une action semblable a lieu même à froid. Une dissolution de sucre, légèrement acidulée, qui avait été bouillie, et qui avait déjà subi un commencement de la tranformation ordinaire, a été filtrée par double filtre, étendue d'eau, et gardée à la température ordinaire. Il s'est formé, longtemps après, un dépôt d'acide ulmique sans ulmin, en petites paillettes entièrement solubles dans les alcalis, et de l'acide formique.

Il faut que je fasse connaître un fait qui, jusqu'à présent, n'a pas été remarqué par les chimistes, et qui explique la présence de l'ulmin là où il y a action des acides sur le sucre à une température élevée, tandis qu'il n'y a pas d'ulmin, quand il y a action des acides sur le sucre à la température ordinaire; ce fait expliquera aussi pourquoi, dans mes calculs, j'ai toujours considéré l'ulmin comme autant d'acide ulmique.

Quand on fait bouillir dans l'eau, au bain-marie, pendant très long-temps, de l'acide ulmique, préalablement desséché, il finit par devenir insoluble dans les alcalis. Si l'acide ulmique n'a pas été desséché en quelques heures d'ébullition, il devient également insoluble dans les alcalis. Si l'acide ulmique, avant l'ébullition, était en paillettes, après l'ébullition il devient pulvérulent. Analyse-t-on cet acide ulmique insoluble, on le trouve composé comme l'acide ulmique ordinaire. C'est donc cet acide ulmique, rendu insoluble par l'ébullition, que j'appelle ulmin, qu'on trouve toujours avec l'acide ulmique ordinaire, lors de l'action à chaud des acides sur le sucre, et qui est l'effet de l'action de l'eau à la température du bain-marie sur l'acide ulmique. Ce fait paraîtrait fortifier l'opinion d'un naturaliste distingué, qui pense que l'acide ulmique n'est point un acide, mais bien un mélange de charbon avec l'acide qui a servi à le précipiter de la dissolution alcaline qui le tenait en suspension. En empruntant à ce savant sa manière de voir, on dirait qu'une fois que le charbon ou le prétendu acide ulmique a été dépouillé par l'ébullition de l'acide avec lequel il était mêlé, il perd l'acidité qu'on lui attribue, car il est réduit à son état naturel de charbon.

Je ne suis pas de cet avis-là, et je préfère, dans cette insolubilité de l'acide ulmique après l'ébullition, voir un nouvel arrangement de molécules. Car, comment se ferait-il que ce charbon mêlé d'acide contînt toujours la même quantité d'eau, ou, si on veut, la même quantité d'oxigène et d'hydrogène? Si c'était de l'eau, condensée par la porosité du charbon, je pense qu'elle de-

ration de l'acide ulmique en paillettes, tiré du sucre, est 2,510, c'est-à-dire $\frac{1}{15}$ de l'oxigène de l'acide.

Avant de me résumer, j'indiquerai un procédé pour obtenir l'acide ulmique, qui est très économique et d'une exécution assez rapide. On fait bouillir dans un vase une dissolution de sucre dans l'eau avec de l'acide sulfurique (10 sucre, 30 eau, 1 acide sulfurique concentré). Après environ trois quarts d'heure d'ébullition, il se formera à la surface une écume qu'on enlève avec une écumoire : dans quelques minutes il s'en formera de la nouvelle ; on l'enlève également, et ainsi de suite. Cette écume n'est autre chose que de l'acide ulmique et très peu d'ulmin, qu'on sépare par l'ammoniaque. Il faut ajouter de l'eau de temps en temps, pour remplacer celle qui s'est évaporée.

De tout ce qui est contenu dans ce mémoire, je crois pouvoir conclure,

1° Qu'en général, les acides, soit organiques, soit inorganiques, plus ou moins étendus, et même concidérablement étendus, agissent, sous l'influence de la chaleur, de la même manière sur le sucre de canne. Celui-ci est d'abord transformé en sucre de raisin, ensuite en acide ulmique, et (s'il y a de l'air atmosphérique) en acide formique ;

2° Que, lorsque le sucre de canne est transformé en sucre de raisin, l'action des acides a lieu même à la température ordinaire ;

3° Que la moindre quantité d'un acide agit de la même manière, mais plus lentement. Un acide moins étendu agira plus vite qu'un acide plus étendu ;

4° Que les acides étendus, sous l'influence de l'air

atmosphérique, ne peuvent pas transformer le sucre en acide formique;

5° Que l'action des alcalis sur le sucre est identique avec celle des acides.

En terminant ce mémoire, je crois devoir insister sur la méthode que j'ai suivie dans mes expériences, pour connaître tous les produits de l'action des acides sur le sucre. Ce n'est qu'après en avoir déterminé la quantité, et l'avoir comparée avec celle de la matière employée, que j'ai cru qu'il m'était possible d'établir une équation convaincante, ou dépourvue de chances d'erreur; car, en effet, il aurait pu se faire que des produits eussent échappé à l'investigation des agens chimiques, et que j'eusse cru avoir fait un travail complet, lorsqu'il n'aurait été qu'ébauché.

Recherches sur les Variations que les Sels dissous en diverses Proportions produisent dans le point d'ébullition de l'Eau;

Par J. Legrand.

(Mémoire présenté à l'Académie le 3 août 1835.)

1. Les chimistes se sont peu occupés des recherches qui font l'objet de ce mémoire, et il y a lieu d'en être surpris, puisqu'ils paraissent regarder le retard d'ébullition comme donnant la mesure de l'affinité du sel pour

l'eau. Tout ce qu'on trouve sur ce sujet dans leurs ouvrages se borne à la détermination du point d'ébullition de quelques dissolutions saturées, et à la relation qui existe entre le retard d'ébullition produit par un sel et sa déliquescence. Achard, de Berlin, est le seul, à ma connaissance, qui ait fait quelques expériences en employant le même sel à différentes proportions; mais les substances dont il s'est occupé étant peu nombreuses et peu efficaces, son travail ne présente, sous ce rapport, qu'un médiocre intérêt. Cependant, outre l'importance scientifique qui y est évidemment attachée, les expériences de ce genre seraient fort utiles dans beaucoup de cas pour déterminer la concentration ou la pureté des dissolutions salines. L'aréomètre est presque exclusivement employé pour cet objet, et je suis loin de méconnaître les services qu'il rend; mais le thermomètre paraît souvent y être substitué avec avantage; et, à l'égard des sels qui ont une certaine affinité pour l'eau, il conduirait au même but d'une manière plus sûre et plus commode. En général, les chimistes me semblent se servir trop peu du thermomètre; en le consultant plus souvent, ils nous donneraient, sur leurs opérations, des indications beaucoup plus précises qu'ils ne le font.

2. L'appareil dont je me suis presque constamment servi consistait en un simple tube de verre, long de six pouces et large de onze lignes, chauffé par une lampe à esprit de vin. Le thermomètre était fixé dans l'axe du tube, et à six lignes environ du fond, au moyen d'un bouchon de liége qui s'adaptait à l'orifice du tube et qui était percé d'un trou pour donner issue à la vapeur. Une loupe mobile, le long de sa tige, me permettait d'évaluer

sans incertitude les dixièmes de degrés. Quelquefois j'ai remplacé le tube de verre par un creuset de platine, dont le couvercle était percé d'un trou propre à recevoir la tige du thermomètre ; cela m'a très bien réussi. Le creuset mis à ma disposition exigeait que j'opérasse sur une assez grande quantité de matière ; mais c'est une condition indispensable pour que des expériences de ce genre comportent quelque exactitude.

3. Les sels sur lesquels j'ai opéré ont presque tous été employés à l'état sec ; je les dépouillais de toute eau interposée ou combinée par l'action préalable de la chaleur. Quand il s'agissait d'un sel non déliquescent, j'en préparais d'avance des poids déterminés que j'ajoutais successivement dans le tube ; chaque dose était de 1, 2 ou 3 grammes, selon que le sel était plus ou moins efficace et plus ou moins soluble ; à la fin de l'opération, je vérifiais ces pesées partielles en voyant combien le flacon où je puisais avait diminué de poids. Lorsque le sel était susceptible d'absorber l'humidité de l'air, les doses ne pouvaient plus être préparées d'avance ni recevoir un poids constant ; à chaque nouvelle expérience, je prenais du sel dans le flacon le plus promptement possible, et j'en déterminais la quantité par la diminution de poids que le flacon venait d'éprouver ; mais cela n'a pas toujours suffi, et pour plusieurs sels je n'ai pu éviter l'influence de l'humidité qu'en maintenant le flacon très chaud. Voilà comment je connaissais, à chaque instant, la quantité de sel que renfermait mon tube. Pour avoir ensuite la quantité d'eau, j'observais le poids total, et j'en retranchais le poids du sel ainsi que celui de l'appareil.

4. Lorsqu'on fait bouillir de l'eau dans un vase de verre, l'ébullition s'opère d'abord régulièrement, par bulles nombreuses et sans bruit ; mais, une fois que l'eau a perdu la plus grande partie de l'air qu'elle tenait en dissolution, les choses se passent ordinairement d'une autre manière, l'ébullition s'opère par bouffées intermittentes, accompagnées de bruit, et le thermomètre éprouve des oscillations assez étendues. C'est le phénomène connu sous le nom de *soubresaut*, sur lequel je me propose de revenir, parce qu'il ne me paraît pas avoir été étudié autant qu'il le mérite. Plusieurs sels ajoutés à l'eau, même en petite quantité, sont d'une efficacité remarquable pour l'empêcher ; mais il en est d'autres aussi qui le favorisent à un haut degré, et je crois pouvoir placer en première ligne le tartrate neutre de potasse. Je n'ai pas tardé à voir qu'il me serait impossible d'obtenir aucune régularité dans mes expériences, si je ne parvenais à m'en affranchir. On croit généralement qu'il suffit pour cela d'ajouter au liquide quelques parcelles d'un métal quelconque, et alors il serait tout naturel de se servir du platine à cause de son inaltérabilité. Mais c'est une erreur, et, pour s'en convaincre, il suffit de prolonger pendant quelque temps l'ébullition. Au moment où vous jetez dans l'eau une pincée de limaille de platine, vous facilitez bien l'ébullition à cause de l'air que vous y introduisez en même temps ; mais attendez que cet air se soit dégagé, et vous verrez reparaître les soubresauts. Je n'affirmerai pas que l'état du métal est sans influence, et qu'il agit également en poudre et en masse ; mais je puis dire du moins que c'est la nature du métal qui est le point essentiel. Il serait déplacé de rendre compte ici

de toutes les expériences que j'ai faites sur ce sujet; je dirai seulement que les métaux les plus efficaces pour empêcher les soubresauts sont le zinc et ensuite le fer; c'est-à-dire, ceux qui décomposent l'eau avec le plus de facilité. En conséquence, j'ai toujours mis quelques morceaux de zinc dans le tube où je faisais bouillir les dissolutions salines, et par là j'ai constamment obtenu une ébullition calme, silencieuse et régulière. Avec cette précaution, l'ébullition ne se fait pourtant pas encore toujours à la même température que dans un vase de métal; mais la différence n'est pas considérable et peut être négligée. Le zinc n'éprouvait quelquefois aucun changement; d'autres fois sa surface se trouvait légèrement ternie; mais jamais son poids n'a subi de diminution notable.

5. Les thermomètres dont j'ai fait usage sont au nombre de quatre, et ont été construits par des mains réputées habiles. Cependant j'ai jugé à propos de les vérifier; je les ai mis à la glace fondante et à l'eau bouillante, et aucun ne s'est trouvé exact. Leur défaut ne provenait pas seulement d'un déplacement commun des points fixes, mais le point d'ébullition n'avait pas été pris avec les précautions prescrites par les physiciens. J'ai donc été obligé de construire pour chaque instrument de petites tables qui me permissent de convertir les degrés observés en degrés du thermomètre centigrade exact. J'ai fait aussi aux résultats une correction qu'on néglige trop souvent; la partie de la tige du thermomètre qui sortait du tube a été maintenue à une température fixe et connue, et par le calcul j'ai ramené les observations à ce qu'elles auraient été si tout le mercure avait été à la température du

réservoir. La profondeur du liquide est la seule circonstance dont je n'ai pas tenu compte dans les tableaux qui suivent, bien que j'aie observé les élémens nécessaires pour le faire; mais l'erreur qui peut en résulter n'est pas considérable ; elle ne dépasse guère un dixième de degré.

6. Lorsque la dissolution bouillante atteint le point de saturation, la proportion de sel qu'elle contient coïncide avec la solubilité du sel pour la température actuelle ; c'est pourquoi le point de saturation m'a paru mériter une attention particulière, et je me suis appliqué à en bien déterminer la température, ainsi que la proportion d'eau et de sel qui s'y rapporte. Il semble d'abord que pour avoir cette température, il n'y a qu'à observer celle à laquelle le sel *commence* à se déposer; mais on n'aurait ainsi rien de constant, il faut prendre celle qui a lieu *pendant* que le sel se dépose. En effet, j'ai remarqué que la dissolution pouvait se saturer malgré le mouvement d'ébullition, et atteindre une température de plus en plus élevée ; mais aussitôt que le sel se dépose, le thermomètre redescend en un point où il se tient parfaitement fixe. C'est un phénomène analogue au retard bien connu de la congélation de l'eau; on l'avait déjà observé pour la cristallisation des sels aux températures ordinaires, mais il est remarquable que l'ébullition ne l'empêche pas. Le carbonate de potasse est le sel qui me l'a présenté de la manière la plus frappante; j'ai vu une fois la dissolution atteindre 140° sans abandonner de sel, mais tout à coup une vive effervescence eut lieu, une grande quantité se forma subitement et le thermomètre retomba à 135°, où il demeura fixé pendant un temps indéfini.—Quand la température de saturation est

déterminée, il reste à trouver la proportion d'eau et de sel qui y correspond; pour cela, je remets dans le tube un peu d'eau pour redissoudre le sel, je porte la liqueur à l'ébullition, j'épie le moment où le thermomètre atteint le point de saturation, et je me hâte de peser. Cependant on pourrait soupçonner que la proportion de sel ainsi obtenue est trop grande, parce que je compte comme étant dans le tube tout le sel que j'y ai mis à plusieurs reprises, et qu'une ébullition prolongée doit bien en emporter quelque peu. Pour écarter toute incertitude à cet égard, j'ai pris l'habitude de faire une seconde opération en mettant tout d'un coup dans le tube à peu près la proportion d'eau et de sel qui convient au point de saturation; je chauffe pour dissoudre le sel et faire bouillir la dissolution, et je pèse dès que le point de saturation est atteint; l'ébullition étant courte, la perte de sel est insensible, et la proportion d'eau et de sel se trouve déterminée avec toute l'exactitude possible. Je n'ai pas besoin de dire que cette exactitude est d'autant plus grande que, pour le même accroissement dans la proportion du sel, le retard d'ébullition croît plus rapidement.

La température du point de saturation est encore intéressante à connaître sous un autre rapport qu'il est peut-être bon d'indiquer; c'est qu'elle fait connaître une limite qu'il n'est pas nécessaire de dépasser pour enlever à un sel toute son eau de cristallisation. En effet, j'ai eu l'occasion de m'assurer que les sels sur lesquels j'ai opéré se dessèchent complétement à cette température, pour vu qu'on les y laisse assez long-temps, et qu'on facilite le renouvellement de l'air; ainsi le carbonate de po-

tasse finit par perdre toute son eau à 135°, le chlorure de calcium à 180°, etc... Mais qu'on le remarque bien, je ne donne pas cette température comme une limite inférieure, je ne prétends pas que le sel ne peut se dessécher à une température moindre, je dis seulement qu'il n'est pas besoin de dépasser celle-là : d'ailleurs il va sans dire, que si on la dépasse, la dessiccation sera plus prompte.

7. Les observations étant faites et corrigées comme je viens de l'exposer, il restait à les présenter de manière à rendre évidente la marche des résultats. Pour cela, j'ai ramené les quantités de sel employées dans chaque expérience à ce qu'elles auraient été en supposant l'eau constamment égale à 100 parties en poids, et j'ai tracé pour chaque sel ce qu'on peut appeler la *courbe des retards d'ébullition*, en prenant les retards observés pour ordonnées et les quantités de sel correspondantes pour abscisses. Les courbes obtenues jusqu'à présent ne sont pas très variées, les unes n'ont qu'un sens de courbure, et les autres en ont deux séparées par un point d'inflexion ; dans le premier cas, la concavité de la courbe regarde tantôt l'axe des abscisses, et tantôt celui des ordonnées ; dans le deuxième cas, elle commence toujours par regarder l'axe des ordonnées et se tourne ensuite vers l'axe des abscisses. Voilà donc trois sortes de courbes, mais on voit tout de suite qu'elles pourraient fort bien se rapporter à un même type. Au moyen de ces courbes, il devenait facile de déterminer les quantités de sel correspondantes à des retards donnés d'ébullition, en supposant la quantité d'eau = 100 ; c'est ce que j'ai fait, et on en trouve les résultats dans les tableaux suivans qui renferment ainsi la substance de mes expé-

riences. Les quantités de sel sont toujours énoncées, en supposant le sel sec, à moins que je n'avertisse du contraire. Je donne chaque fois la température absolue d'ébullition de l'eau, observée dans le tube de verre avec quelques morceaux de zinc; elle surpasse d'environ deux dixièmes de degré celle qui correspond à la pression actuelle de l'atmosphère. La colonne des différences fait connaître immédiatement le caractère de la courbe des retards; j'ai eu soin de placer consécutivement les sels qui donnent des courbes analogues.

Je regrette de n'avoir pu opérer sur un plus grand nombre de sels; mais par les détails dans lesquels je viens d'entrer, et par l'inspection des courbes de retard d'ébullition, on verra du moins que mes expériences ont été faites avec soin.

8. *Tableaux des proportions de sel correspondantes à des retards donnés du point d'ébullition.*

CHLORURE DE SODIUM.

RETARD d'ébullition.	QUANTITÉ de sel pour 100 d'eau.	DIFFÉRENCE.	RETARD d'ébullition.	QUANTITÉ de sel pour 100 d'eau.	DIFFÉRENCE.
0°,0	0,0		4°,5	25,5	2,4
0 ,5	4,4	4,4	5 ,0	27,7	2,2
1 ,0	7,7	3,3	5 ,5	29,8	2,1
1 ,5	10,8	3,1	6 ,0	31,8	2,0
2 ,0	13,4	2,6	6 ,5	33,9	2,1
2 ,5	15,9	2,5	7 ,0	35,8	1,9
3 ,0	18,3	2,4	7 ,5	37,7	1,9
3 ,5	20,7	2,4	8 ,0	39,7	2,0
4 ,0	23,1	2,4	8 ,4	41,2	

Point d'ébullition de l'eau pure = 100°,2.

CHLORURE DE POTASSIUM.

RETARD d'ébullition.	QUANTITÉ de sel pour 100 d'eau.	DIFFÉRENCE.	RETARD d'ébullition.	QUANTITÉ de sel pour 100 d'eau.	DIFFÉRENCE.
0°,0	0,0		4°,5	34,6	3,2
0 ,5	4,7	4,7	5 ,0	37,8	[illegible],2
1 ,0	9,0	4,3	5 ,5	41,0	[illegible],2
1 ,5	13,2	4,2	6 ,0	44,2	3,2
2 ,0	17,1	3,9	6 ,5	47,4	3,2
2 ,5	20,9	3,8	7 ,0	50,5	3,1
3 ,0	24,5	3,6	7 ,5	53,7	3,2
3 ,5	28,0	3,5	8 ,0	56,9	3,2
4 ,0	31,4	3,4	8 ,3	59,4	

Point d'ébullition de l'eau pure = 100°,25

CHLORURE DE BARIUM.

RETARD D'ÉBULLITION.	QUANTITÉ DE SEL pour 100 d'eau.	DIFFÉRENCE.
0°,0	0,0	
0 ,5	11,0	11,0
1 ,0	19,6	8,6
1 ,5	26,2	6,6
2 ,0	32,5	6,3
2 ,5	38,6	6,1
3 ,0	44,5	5,9
3 ,5	50,3	5,8
4 ,0	56,0	5,7
4 ,4	60,1	

Point d'ébullition de l'eau pure = 100°,2.

CARBONATE DE SOUDE.

RETARD D'ÉBULLITION.	QUANTITÉ DE SEL pour 100 d'eau.	DIFFÉRENCE.
0°,0	0,0	
0 ,5	7,5	[illegible]5
1 ,0	14,4	[illegible]9
1 ,5	20,8	[illegible],4
2 ,0	26,7	5,9
2 ,5	32,0	5,3
3 ,0	36,8	4,8
3 ,5	41,0	4,2
4 ,0	44,7	3,7
4 ,5	47,9	3,2
4 ,63	48,5	

Point d'ébullition de l'eau pure = 100°.

PHOSPHATE DE SOUDE.

RETARD d'ébullition.	QUANTITÉ de sel pour 100 d'eau.	DIFFÉRENCE.	RETARD d'ébullition.	QUANTITÉ de sel pour 100 d'eau.	DIFFÉRENCE.
0°,0	0,0		4°,0	76,4	8,3
0 ,5	11,0	11,0	4 ,5	84,2	7,8
1 ,0	21,0	10,0	5 ,0	91,5	7,3
1 ,5	31,0	10,0	5 ,5	98,4	6,9
2 ,0	40,8	9,8	6 ,0	105,0	6,6
2 ,5	50,3	9,5	6 ,5	111,4	6,4
3 ,0	59,4	9,1	6 ,6	11[illegible],6	
3 ,5	68,1	8,7			

Point d'ébullition de l'eau pure = 99°,9.

Nota. Je considère ici comme sel sec celui qui a perdu toute l'eau qu'il peut perdre sans devenir pyrophosphate.

CHLORATE DE POTASSE.

RETARD D'ÉBULLITION.	QUANTITÉ DE SEL pour 100 d'eau.	DIFFÉRENCE.
0°,0	0,0	
[illegible],0	14,64	14,64
[illegible]	29,28	14,64
[illegible]	43,92	14,64
4,0	58,56	14,64
4,2	61,50	

Point d'ébullition de l'eau pure = 100°,2.

NITRATE DE POTASSE.

RETARD D'ÉBULLITION.	QUANTITÉ DE SEL pour 100 d'eau.	DIFFÉRENCE.
0°	0,0	
1	12,2	12,2
2	26,4	14,2
3	42,2	15,8
4	59,6	17,4
5	78,3	18,7
6	98,2	19,9
7	119,0	20,8
8	140,6	21,6
9	163,0	22,4
10	185,9	22,9
11	209,2	23,3
12	233,0	23,8
13	257,6	24,6
14	283,3	25,7
15	310,2	26,9
15,9	335,1	

Point d'ébullition de l'eau pure = 100°,2.

NITRATE DE SOUDE.

RETARD d'ébullition.	QUANTITÉ de sel pour 100 d'eau.	DIFFÉRENCE.	RETARD d'ébullition.	QUANTITÉ de sel pour 100 d'eau.	DIFFÉRENCE.
0°	0,0		11°	109,5	10,7
1	9,3	9,3	12	120,3	10,8
2	18,7	9,4	13	131,3	11,0
3	28,2	9,5	14	142,4	11,1
4	37,9	9,7	15	153,7	11,3
5	47,7	9,8	16	165,2	11,5
6	57,6	9,9	17	176,8	11,6
7	67,7	10,1	18	188,6	11,8
8	77,9	10,2	19	200,5	11,9
9	88,3	10,4	20	212,6	12,1
10	98,8	10,5	21	224,8	12,2

Point d'ébullition de l'eau pure = 100°,3.

NITRATE D'AMMONIAQUE CRISTALLISÉ.

RETARD d'ébullition.	QUANTITÉ de sel pour 100 d'eau.	DIFFÉRENCE.	RETARD d'ébullition.	QUANTITÉ de sel pour 100 d'eau.	DIFFÉRENCE.
0°	0,0		24°	354,0	40,0
1	10,0	10,0	26	396,0	42,0
2	20,5	10,5	28	440,2	44,2
3	31,3	10,8	30	487,4	47,2
4	42,4	11,1	32	537,3	49,9
5	53,8	11,4	34	590,0	52,7
6	65,4	11,6	36	645,0	55,0
7	77,3	11,9	38	705,5	60,5
8	89,4	12,1	40	770,5	65,0
9	101,9	12,5	42	840,6	70,1
10	114,9	13,0	44	915,5	74,9
11	128,4	13,5	46	995,5	80,0
12	142,4	14,0	48	1081,5	86,0
13	156,9	14,5	50	1173,5	92,0
14	172,0	15,1	52	1273	99,5
15	188,0	16,0	54	1383	110
16	204,4	16,4	56	1504	121
17	221,4	17,0	58	1637	133
18	238,8	17,4	60	1775	136
19	256,8	18,0	62	1923	148
20	275,3	18,5	64	2084	161
22	314,0	38,7	80	∞	

Point d'ébullition de l'eau pure = 100°. — Les ex-

périences d'où ces nombres sont déduits, ont été faites avec du nitrate d'ammoniaque qui m'a paru sec. Quand la température est portée à 180°, la dissolution retient à peine de l'eau. Cependant la décomposition ne commence à s'opérer qu'entre 190 et 200°.

SEL AMMONIAC.

RETARD d'ébullition.	QUANTITÉ de sel pour 100 d'eau.	DIFFÉRENCE.	RETARD d'ébullition.	QUANTITÉ de sel pour 100 d'eau.	DIFFÉRENCE.
0°	0,0	7,8	8°	47,3	6,2
1	7,8	6,1	9	53,5	6,4
2	13,9	5,8	10	59,9	6,5
3	19,7	5,5	11	66,4	6,9
4	25,2	5,3	12	73,3	7,2
5	30,5	5,2	13	80,5	7,6
6	35,7	5,6	14	88,1	0,8
7	41,3	6,0	14,2	88,9	

Point d'ébullition de l'eau pure = 100°.

CHLORURE DE STRONTIUM.

RETARD d'ébullition.	QUANTITÉ de sel pour 100 d'eau.	DIFFÉRENCE.	RETARD d'ébullition.	QUANTITÉ de sel pour 100 d'eau.	DIFFÉRENCE.
0°	0,0		10°	68,9	5,0
1	16,7	16,7	11	74,1	5,2
2	25,2	8,5	12	79,6	5,5
3	32,1	6,9	13	85,3	5,7
4	37,9	5,8	14	91,2	5,9
5	43,4	5,5	15	97,5	6,3
6	48,8	5,4	16	104,0	6,5
7	54,0	5,2	17	110,9	6,9
8	59,0	5,0	17,85	117,5	6,6
9	63,9	4,9			

Point d'ébullition de l'eau pure = 100°,4.

CHLORURE DE CALCIUM.

RETARD d'ébullition.	QUANTITÉ de sel pour 100 d'eau.	DIFFÉRENCE.	RETARD d'ébullition.	QUANTITÉ de sel pour 100 d'eau.	DIFFÉRENCE.
0°	0,0	10,0	28°	98,4	6,2
1	10,0	6,5	30	104,6	6,3
2	16,5	5,1	32	110,9	6,3
3	21,6	4,2	34	117,2	6,3
4	25,8	3,6	36	123,5	6,4
5	29,4	3,2	38	129,9	6,4
6	32,6	3,0	40	136,3	6,5
7	35,6	2,9	42	142,8	6,6
8	38,5	2,8	44	149,4	6,8
9	41,3	2,7	46	156,2	7,0
10	44,0	2,8	48	163,2	7,3
11	46,8	2,9	50	170,5	7,6
12	49,7	2,9	52	178,1	7,9
13	52,6	3,0	54	186,0	8,3
14	55,6	3,0	56	194,3	8,7
15	58,6	3,0	58	203,0	9,1
16	61,6	3,0	60	212,1	9,5
17	64,6	3,0	62	221,6	9,9
18	67,6	3,0	64	231,5	10,4
19	70,6	3,0	66	241,9	10,9
20	73,6	3,1	68	252,8	11,4
21	76,7	3,1	70	264,2	11,9
22	79,8	3,1	72	276,1	12,4
23	82,9	3,1	74	288,5	12,9
24	86,0	3,1	76	301,4	13,4
25	89,1	3,1	78	314,8	10,2
26	92,2	6,2	79,5	325,0	

Point d'ébullition de l'eau pure = 100°,1.

TARTRATE NEUTRE DE POTASSE.

RETARD d'ébullition.	QUANTITÉ de sel pour 100 d'eau.	DIFFÉRENCE.	RETARD d'ébullition.	QUANTITÉ de sel pour 100 d'eau.	DIFFÉRENCE.
0°	0,0	26,9	8°	156,5	
1	26,9	20,3	9	176,1	19,6
2	47,2	17,8	10	196,2	20,1
3	65,0	17,3	11	216,8	20,6
4	82,3	17,8	12	237,9	21,1
5	160,1	18,4	13	259,5	21,6
6	118,5	18,8	14	281,6	22,1
7	137,3	19,2	14,67	296,2	14,6

Point d'ébullition de l'eau pure = 100°,3.

CARBONATE DE POTASSE.

RETARD d'ébullition.	QUANTITÉ de sel pour 100 d'eau.	DIFFÉRENCE.	RETARD d'ébullition.	QUANTITÉ de sel pour 100 d'eau.	DIFFÉRENCE.
0°	0,0	13,0	18°	117,1	5,0
1	13,0	9,5	19	122,0	5,0
2	22,5	8,5	20	127,0	5,0
3	31,0	7,8	21	132,0	5,0
4	38,8	7,3	22	137,0	5,0
5	46,1	7,0	23	142,0	5,1
6	53,1	6,5	24	147,1	5,1
7	59,6	6,3	25	152,2	5,1
8	65,9	6,0	26	157,3	5,2
9	71,9	5,7	27	162,5	5,2
10	77,6	5,4	28	167,7	5,2
11	83,0	5,2	29	172,9	5,2
12	88,2	5,0	30	178,1	5,3
13	93,2	4,8	31	183,4	5,4
14	98,0	4,7	32	188,8	5,4
15	102,8	4,8	33	194,2	5,4
16	107,5	4,8	34	199,6	5,4
17	112,3	4,9	35	205,0	

Point d'ébullition de l'eau pure = 100°,3.

NITRATE DE CHAUX.

RETARD d'ébullition.	QUANTITÉ de sel pour 100 d'eau.	DIFFÉRENCE.	RETARD d'ébullition.	QUANTITÉ de sel pour 100 d'eau.	DIFFÉRENCE.
0°	0,0	15,0	19°	142,1	6,0
1	15,0	10,3	20	148,1	12,0
2	25,3	9,1	22	160,1	12,1
3	34,4	8,2	24	172,2	12,3
4	42,6	7,8	26	184,5	12,5
5	50,4	7,4	28	197,0	12,5
6	57,8	7,1	30	209,5	12,7
7	64,9	6,9	32	222,2	12,9
8	71,8	6,8	34	235,1	13,0
9	78,6	6,7	36	248,1	13,2
10	85,3	6,6	38	261,3	13,4
11	91,9	6,5	40	274,7	13,7
12	98,4	6,4	42	288,4	14,2
13	104,8	6,4	44	302,6	14,8
14	111,2	6,3	46	317,4	15,8
15	117,5	6,3	48	333,2	18,0
16	123,8	6,2	50	351,2	11,0
17	130,0	6,1	51	362,2	
18	136,1	6,0			

Point d'ébullition de l'eau pure = 100°,1.

ACÉTATE DE SOUDE.

RETARD d'ébullition.	QUANTITÉ de sel pour 100 d'eau.	DIFFÉRENCE.	RETARD d'ébullition.	QUANTITÉ de sel pour 100 d'eau.	DIFFÉRENCE.
0°	0,0	9,9	13°	90,9	7,9
1	9,9	7,7	14	98,8	8,3
2	17,6	6,5	15	107,1	8,7
3	24,1	6,4	16	115,8	9,3
4	30,5	6,2	17	125,1	9,8
5	36,7	6,2	18	134,9	10,3
6	42,9	6,4	19	145,2	10,9
7	49,3	6,5	20	156,1	11,3
8	55,8	6,6	21	167,4	11,9
9	62,4	6,8	22	179,3	12,3
10	69,2	7,0	23	191,6	12,9
11	76,2	7,2	24	204,5	4,5
12	83,4	7,5	24,37	209,0	

Point d'ébullition de l'eau pure = 100°,1.

ACÉTATE DE POTASSE.

RETARD d'ébullition.	QUANTITÉ de sel pour 100 d'eau.	DIFFÉRENCE.	RETARD d'ébullition.	QUANTITÉ de sel pour 100 d'eau.	DIFFÉRENCE.
0°	0,0	10,5	26°	180,1	7,9
1	10,5	9,5	27	188,0	8,1
2	20,0	8,6	28	196,1	8,3
3	28,6	7,8	29	204,4	8,6
4	36,4	7,0	30	213,0	17,6
5	43,4	6,4	32	230,6	18,1
6	49,8	6,0	34	248,7	18,8
7	55,8	5,8	36	267,5	19,8
8	61,6	5,8	38	287,3	21,0
9	67,4	5,9	40	308,3	22,5
10	73,3	6,0	42	330,8	24,1
11	79,3	6,0	44	354,9	25,7
12	85,3	6,1	46	380,6	27,3
13	91,4	6,2	48	407,9	29,0
14	97,6	6,3	50	436,9	30,7
15	103,9	6,4	52	467,6	32,4
16	110,3	6,5	54	500,0	34,1
17	116,8	6 6	56	534,1	35,8
18	123,4	6,7	58	569,9	37,5
19	130,1	6,8	60	607,4	39,2
20	136,9	6,9	62	646,6	41,0
21	143,8	7,0	64	687,6	42,8
22	150,8	7,1	66	730,4	44,6
23	157,9	7,2	68	775,0	232
24	165 1	7,4	69	798,2	
25	172,5	7,6			

Point d'ébullition de l'eau pure = 100°,2.

Description et Analyse du Plomb gomme de la mine de la Nussière près Beaujeu;

PAR M. DUFRÉNOY, INGÉNIEUR DES MINES.

La combinaison d'oxide de plomb et d'alumine désignée en minéralogie sous le nom de plomb gomme,

par la ressemblance qu'elle présente avec les gouttes de gomme qui suintent des arbres, n'avait jusqu'ici été trouvée que dans la mine de Huelgoat en Bretagne. M. Danhauser, dans une exploration minéralogique qu'il a faite l'année dernière dans les montagnes du Beaujolais, a découvert un nouveau gisement de cette substance dans la mine de plomb de la Nussière, près de Beaujeu. Le plomb gomme, disséminé sur une gangue de quartz, y est associé à du plomb phosphaté, à du plomb carbonaté, du plomb sulfuré et du plomb molybdaté. Cette découverte intéressante confirme la composition de cet aluminate de plomb; elle offre en outre l'occasion d'étudier les caractères minéralogiques de cette substance encore assez mal connue.

Le plomb gomme de la Nussière, de même que celui de Bretagne, est en masses concrétionnées; il forme des petits mamelons de 2 à 3 millimètres de diamètre qui présentent des textures un peu différentes; les uns d'un blanc jaunâtre très luisant à l'extérieur, dont la cassure est à la fois esquilleuse et testacée, n'offrent aucune trace de cristallisation; les autres, légèrement verdâtres, sont composés de couches concentriques, et possèdent une structure rayonnée comme la wavelite; vues au microscope ses fibres paraissent appartenir à de petits cristaux alongés dont la coupe serait rhomboïdale, à la manière de certaines arragonites.

La dureté du plomb gomme est intermédiaire entre celle de la chaux carbonatée et de la chaux phosphatée.

Sa pesanteur spécifique prise à la température de 15°,60 est de 4,88.

Au chalumeau, le plomb gomme décrépite; sur le charbon, il se boursouffle et donne un émail blanc scoriacé.

Cette substance est soluble dans les acides forts.

La manière dont le plomb gomme des Chenelettes s'est comporté au chalumeau m'ayant fait pressentir qu'il contenait de l'eau, j'ai commencé l'analyse de ce minéral par en faire la recherche. Pour y parvenir j'ai mis $0^{gr},772$ de plomb gomme porphyrisé dans un petit appareil contenant du muriate de chaux desséché; je l'ai chauffé jusqu'au rouge au moyen d'une lampe à l'esprit de vin; le plomb gomme a éprouvé une perte de $0^{gr},1230$ par cette calcination; il devait par conséquent rester $0^{gr},649$ de matière desséchée; mais je n'ai trouvé que $0^{gr},6395$ dans le tube; la légère différence de $0^{gr},0095$ est le résultat d'une perte dans le transvasement. J'ai dissous la substance desséchée dans de l'acide nitrique pur concentré; la dissolution a été complète; mais la liqueur était légèrement trouble par une certaine quantité de silice en gelée qui y était tenue en suspension. J'ai évaporé la liqueur à siccité, et après l'avoir reprise par de l'acide, j'ai obtenu $0^{gr},016$ de silice. Un essai m'ayant fait reconnaître la présence de l'acide phosphorique, j'ai précipité le plomb au moyen d'hydrogène sulfuré. J'ai ensuite transformé le sulfure de plomb en sulfate, en le dissolvant dans l'acide nitrique, et pour plus de sûreté j'ai ajouté une petite quantité d'acide sulfurique. Cette opération m'a donné $0^{gr},4505$ de sulfate de plomb correspondant à 0,3311 de deutoxide de plomb. J'ai ensuite versé de l'hydrosulfate d'ammoniaque dans la liqueur. Il s'y est alors formé un

précipité blanc floconneux d'alumine, laquelle après avoir été calcinée pesait $0^{gr}2610$.

Pour obtenir l'acide phosphorique, je me suis servi du procédé de M. Berthier, qui consiste à le précipiter à l'état de sous-phosphate de fer par l'addition d'une quantité déterminée de fer métallique.

J'ai d'abord fait bouillir pour chasser l'excès d'hydrosulfate, et j'ai mis en digestion dans la liqueur 0,065 de fer métallique correspondant à 0,0937 de peroxide. J'ai ensuite précipité le phosphate et le fer par le carbonate de soude, et j'ai obtenu par ce moyen 0,1080 d'oxide de fer et de phosphate, d'où il résulte que la substance contenait 0,0144 d'acide phosphorique.

En réunissant ces différens nombres on trouve que le plomb gomme des Chenelettes est composé de :

		En centièmes.
Silice.............	0,0160	0,0211
Alumine..........	0,2610	0,3423
Deutoxide de plomb.	0,3311	0,4342
Acide phosphorique.	0,0144	0,0189
Eau..............	0,1230	0,1614
Perte.............	0,0170	0,0221
	0,7625	1,0000

L'échantillon, dont on a soumis une partie à l'analyse, contenait du phosphate de plomb ; il est très probable que l'acide phosphorique que l'on a trouvé représente une certaine quantité de phosphate mélangé au plomb omme ; dans cette supposition l'analyse devient

		Oxigène.	
Silice	0,0211	0,0156	
Alumine...........	0,3423	0,1598	6
Deutoxide de plomb .	0,3751	0,0269	1
Eau................	0,1614	0,1435	6
Phosphate de plomb..	0,0780		
Perte	0,0221		
	1,0000		

La quantité d'oxigène contenue dans l'oxide de plomb et dans l'alumine et l'eau est à peu près dans le rapport de 1 à 6 comme dans le plomb gomme de Bretagne; la petite quantité de silice gélatineuse remplace peut-être un peu d'alumine dont la proportion est un peu faible. Dans ce cas la formule serait $P\,\underline{\ddot{A}l} + 6\,Aq$ qui représente également le plomb gomme de Bretagne.

Rectification de quelques passages d'un Extrait du Jahres Bericht, *etc., communiqué par M. Payen à MM. les Rédacteurs des Annales de Chimie et de Physique, sous le titre : Observations de M. Berzélius sur un Mémoire de M. Guérin (Annales de Chimie et de Physique, mai* 1835).

La haute position scientifique de M. Berzélius m'impose l'obligation de répondre à des critiques dont quelques unes portent sur des passages qui ne sont pas dans mon Mémoire.

(*Ann. de phys. et de ch.*, mai 1835, pag. 104, ligne 25). *M. Guérin s'attribue le mérite d'avoir mieux desséché la gomme que d'autres.*

Voici ce qu'on trouve à la page 261, ligne 5 de mon Mémoire (*Ann. de phys. et de ch.*, tom. XLIX).

Comme ces célèbres chimistes (MM. Gay-Lussac et Thénard) *ont desséché la gomme à* 100° *dans l'air, tandis que je l'ai desséchée dans le vide sec à* 125°, *il n'est pas étonnant que j'obtienne plus d'eau hygrométrique.* Page 104, ligne 2 en remontant, *il admet trois espèces d'arabine, la gomme arabique, la gomme sénégale, qui est tout aussi pure et renferme les mêmes élémens de composition, et le suc de graine de lin.*

Il n'y a rien dans mon travail sur les gommes qui puisse motiver cette division.

Page 105, ligne 10, cette substance se composait, etc.

Il est vrai que je n'ai pas dit avoir tenu compte de l'acide carbonique contenu dans les cendres; mais de bonne foi, peut-on supposer que quand on s'occupe d'analyses, on commette une erreur aussi grossière, surtout quand le poids des cendres est considérable. Non seulement j'ai tenu un compte exact de cet acide dans toutes mes analyses, mais encore je me suis assuré que les substances dans les cendres desquelles j'ai trouvé des carbonates, n'en contenaient pas avant d'avoir été incinérées.

Page 106, ligne 5, *quoiqu'elle fût rendue impure par un alcali, etc.*

Il n'est pas question d'*alcali* à l'article *gomme de Bassora* dans mon Mémoire.

Page 106, ligne 10, en remontant, *mais qu'après avoir long-temps été agitée*, etc., etc.

Je n'ai jamais avancé que la *cérasine* se dissolvît après avoir été long-temps agitée dans l'*eau froide*, et qu'elle s'y transformât en *arabine*.

On lit à la page 275, ligne 16 de mon travail, *que la partie insoluble à froid de la gomme du cerisier devient soluble dans l'eau bouillante sans rien absorber, soit à ce liquide, soit à l'air, et qu'elle se transforme en arabine.*

Page 107, ligne 4, au lieu de 14 $\frac{1}{2}$ lisez 15 $\frac{1}{2}$.

Page 107, ligne 11, l'auteur a étudié encore les gommes, etc., etc.

On concevra aisément que j'ai pu obtenir la formule $C^6 H^{10} O^5$, en considérant que la cérasine et l'arabine ont la même composition élémentaire, et qu'elles font partie de toutes les gommes dites du pays que j'ai examinées.

T. GUÉRIN-VARRY.

FIN DU TOME CINQUANTE-NEUVIÈME.

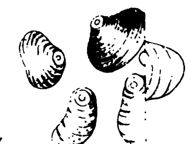
JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMETRE.		ETAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	maxim.	minim.		
1	757,20	+19,8		756,50	+24,4		755,77	+26,5		754,60	+21,6		+27,5	+13,6	Légers nuages.	N.
2	752,30	+18,7		752,03	+24,4		751,66	+24,0		753,20	+17,0		+25,6	+14,8	Nuageux.	N. aible.
3	754,05	+17,4		755,66	+18,6		753,32	+17,3		753,36	+15,6		+18,8	+15,4	Couvert,	N. E.
4	753,67	+17,6		755,92	+19,0		753,60	+22,5		755,76	+17,0		+22,8	+15,2	Quelques éclaircies.	N. N. O.
5	757,40	+20,4		757,40	+23,2		756,87	+25,2		757,90	+20,0		+27,0	+14,0	Nuageux.	N.
6	759,00	+24,0		758,70	+26,8		758,38	+26,4		759,25	+20,6		+28,4	+14,8	Nuageux.	O.
7	758,87	+21,2		758,17	+24,4		757,28	+24,7		757,70	+18,6		+25,0	+16,0	Très nuageux.	O.
8	761,64	+16,8		761,85	+20,4		761,55	+23,0		762,65	+17,8		+23,6	+15,0	Beau.	N. O.
9	764,45	+19,0		763,80	+21,7		762,83	+24,4		763,37	+19,8		+25,4	+10,6	Beau.	N. O.
10	764,10	+21,4		763,06	+25,0		761,80	+27,0		761,10	+22,4		+28,5	+11,2	Beau.	E.
11	758,30	+25,2		757,20	+28,4		755,40	+29,8		755,25	+23,6		+31,6	+14,8	Nuageux.	E. S. E. fort.
12	757,10	+21,4		756,88	+25,2		756,40	+26,2		756,58	+22,0		+27,0	+17,4	Nuageux.	O.
13	756,20	+19,8		755,93	+19,8		756,25	+19,2		757,38	+18,4		+20,5	+17,6	Couvert,	O. faible.
14	758,97	+19,4		758,65	+22,2		758,04	+23,0		758,10	+21,2		+23,5	+17,2	Très nuageux	N. E.
15	758,49	+18,0		758,08	+21,4		757,90	+22,0		759,40	+19,0		+22,7	+16,0	Très nuageux.	N.
16	760,64	+16,2		760,18	+22,6		759,97	+22,8		760,60	+20,0		+24,7	+12,8	Légers nuages.	N. O.
17	761,30	+19,2		760,85	+24,6		760,02	+26,2		760,25	+22,2		+27,0	+13,6	Légers nuages.	N. O.
18	760,00	+22,6		759,05	+26,8		758,16	+27,6		758,63	+23,0		+28,7	+14,8	Nuageux.	N. E.
19	758,40	+22,4		757,46	+27,0		756,00	+28,6		755,86	+24,7		+30,0	+17,8	Nuageux.	N. E.
20	752,92	+23,8	75	751,28	+28,8	66	749,40	+30,0	65	749,60	+21,0	71	+32,0	+16,8	Nuageux.	N. E. faible.
21	747,60	+23,6	75	747,08	+27,0	75	745,35	+27,6	65	746,00	+21,0	75	+29,0	+16,0	Très nuageux.	S. fort.
22	747,65	+21,8	79	747,97	+18,4	78	748,15	+18,8	83	749,78	+15,0	97	+23,3	+16,0	Pluie fine.	S.
23	753,38	+18,4	78	753,30	+22,4	71	752,94	+23,0	68	753,27	+16,8	96	+24,2	+11,5	Très nuageux	S. O. fort.
24	748,75	+17,7	100	747,56	+21,5	85	746,33	+20,8	77	746,06	+14,6	99	+22,8	+12,8	Quelques éclaircies.	S. fort.
25	746,75	+16,8	88	747,45	+17,4	84	747,72	+15,8	90	749,08	+13,6	100	+19,0	+13,2	Couvert.	O.
26	748,52	+14,4	95	748,72	+17,6	77	748,90	+18,0	68	750,20	+12,0	92	+19,0	+12,0	Quelques éclaircies.	O. N. O.
27	751,00	+15,6	86	751,12	+19,4	77	751,24	+19,8	68	752,97	+13,2	81	+20,0	+ 8,4	Couvert.	S. O.
28	753,80	+15,8	80	754,56	+21,0	60	754,28	+20,1	62	755,63	+17,8	74	+22,0	+ 9,0	Nuageux.	N. E.
29	755,60	+16,6	90	755,23	+19,8	75	754,62	+21,0	68	755,18	+17,2	75	+21,5	+12,4	Nuageux.	N. E.
30	755,84	+17,0	77	755,27	+22,0	57	754,78	+22,4	50	755,50	+19,0	69	+24,0	+10,0	Nuageux.	E.
31	756,03	+16,2	87	755,42	+21,4	60	754,80	+22,0	55	755,66	+18,0	75	+23,0	+10,6	Nuageux.	N. E.
1	758,32	+19,6		757,82	+22,8		757,31	+24,1		757,89	+19,0		+25,3	+14,1	Moyennes du 1 au 10.	Pluie.
2	758,23	+20,8		757,55	+24,7		756,75	+25,5		757,16	+21,5		+26,8	+15,9	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 2,360
3	751,35	+17,6		751,24	+20,7		750,83	+20,8		751,76	+16,2		+22,5	+11,9	Moyennes du 21 au 31.	Terrasse 2,253
	755,29	+19,3		755,49	+22,7		754,27	+23,4		755,40	+18,6		+24,8	+13,9	Moyennes du mois, + 19,3	

TABLE DES MATIÈRES.

Distillation de quelques Matières végétales avec la Chaux; par *Edmond Fremy*. 5
Sur la Composition de la Cire de Palmier; par M. *Boussingault*. 19
Note sur les Machines à Vapeur de Savery; par MM. *Colladon* et *Championnière*. 24
De l'Impression sur Toile; par *Thomas Thompson*. 29
Théorie mathématique de la Chaleur; par *S. D. Poisson*. 71
Observations de M. *Berzélius* sur un Mémoire de M. *Guérin*. 103
Analyse du Spodumène de l'Arriège et de la Wichtyne; par M. *Aug. Laurent*. 107
Observations météorologiques du mois de mai. 112
Premier Mémoire sur la Chaleur animale; par MM. *Becquerel* et *Breschet*. 113
Analyses de plusieurs Principes immédiats. Action de l'Acide nitrique et sulfurique sur quelques Substances organiques. Preuve évidente que la Formule de l'Éther isolé est différente de l'Éther en combinaison. Par *J.-P. Couerbe*. 136
Faits relatifs à l'Histoire de l'Éther; par *J. Liebig*. 172
Sur la Fusibilité de quelques Silicates de Glucine, de Lithine et de Zircone; par M. *P. Berthier*. 187
Sur de nouveaux Chlorures et Brômures d'Hydrogène carboné; par M. *Aug. Laurent*. 196
Analyse d'un Oxichlorure d'Antimoine cristallisé; par M. *Malaguti*. 220
Observations météorologiques du mois de juin. 224
Examen de quelques Combustibles; par M. *Berthier*. 225
Sur l'Emploi des Combustibles dans les Hauts-Fourneaux; par M. *Berthier*. 264
Sur les Produits de l'Oxidation de l'Alcool; par *J. Liebig*. 289
Analyse chimique de la Racine de Pyrèthre; par *C. J. Koene*. 327
Observations sur la Préparation de la Créozote; par *C. J. Koene*. 331
Observations météorologiques du mois de juillet. 336
Sur la Mise en Couleur des Bijoux d'or; par M. *P. Berthier*. 337
Expériences chimiques sur le Suc gastrique; par M. *Henri Braconnot*, 348
Recherches de Chimie organique; par *V. Regnault*. 358
Sur la Nitronaphtalase, la Nitronaphtalèse et la Naphtalaze; par M. *Aug. Laurent*. 376
Sur la Benzoyle et la Benzimide; par M. *Aug. Laurent*; 397
Recherches sur les Variations que les Sels dissous en diverses proportions produisent dans le point d'ébullition de l'Eau; par *J. Legrand*. 423
Description et Analyse du Plomb gomme de la mine de la Nussière près Beaujeu; par M. *Dufrénoy*. 440
Rectification de quelques passages d'un Extrait du *Jahres Bericht*, etc., communiqué par M. Payen à MM. les Rédacteurs des Annales de Chimie et de Physique, sous le titre : Observations de M. Berzélius sur un Mémoire de M. Guérin (Annales de Chimie et de Physique, mai 1835). 444
Observations météorologiques du mois d'août. 447

FIN DE LA TABLE DU TOME CINQUANTE-NEUVIÈME.









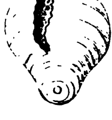
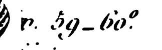
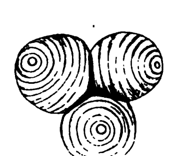
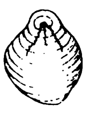


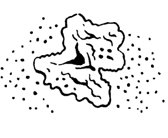
Fig. 1.



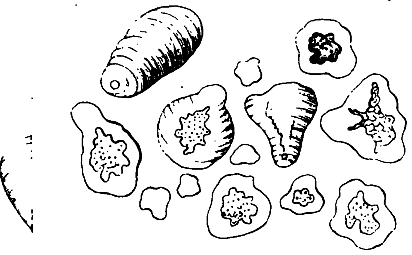








Temp. 61_62.° Diastase. Fig. 7.



Temp. 59_60.° Diastase point de changemens.

_65.° Fig. 10.



Temp. 62_63.° même état que dans l'expérience 61_62.° Fig. 6.

Temp. 62_63.° Diastase. même état que 61_62.° Diastase Fig. 7.

Temp. 64_65.° Diastase. voir l'expérience 63_64.° Diastase Fig. 9.

Emile Jacquemin del.

Duran sc.